



# Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaires de type “ enrobés bitumineux ” : étude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt

Caroline Pichon

## ► To cite this version:

Caroline Pichon. Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaires de type “ enrobés bitumineux ” : étude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT : . tel-00148343

**HAL Id: tel-00148343**

**<https://theses.hal.science/tel-00148343>**

Submitted on 22 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 420 GP

**THESE**  
**présentée par**

*Caroline PICHON*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

*Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les  
déchets nucléaires de type « enrobés bitumineux » :  
étude de l'interaction entre l'hydrogène  
et l'hydroxosulfure de cobalt*

Soutenue à Saint-Etienne le 24 Novembre 2006

Membres du jury

Président :	Michel SOUSTELLE	Professeur émérite, ENSM Saint-Etienne
Rapporteurs :	Massoud FATTAHI Philip LLEWELLYN	Professeur, SUBATECH Nantes Chargé de recherches, MADIREL Marseille
Examineurs :	Pavel AFANASIEV Pascal LEVERD Pierre TOULHOAT	Chargé de recherches, IRC Villeurbanne Chef de bureau, IRSN Fontenay-aux-Roses Professeur, UCBL Villeurbanne
Directeur(s) de thèse :	Nathalie MILLARD-PINARD Michèle PIJOLAT Françoise VALDIVIESO	Maître de Conférences, IPNL Villeurbanne Professeur, ENSM Saint-Etienne Chargé de recherches, ENSM Saint-Etienne

## ● Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE

## Responsables :

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

## ● Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

## Glossaire :

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
MA(MDC)Maître assistant  
DR 1 Directeur de recherche  
Ing. Ingénieur  
MR(DR2)Maître de recherche  
CR Chargé de recherche  
EC Enseignant-chercheur  
ICM Ingénieur en chef des mines

## Centres :

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
G2I Génie Industriel et Informatique  
CMP Centre de Microélectronique de Provence  
CIS Centre Ingénierie et Santé

*A mes parents*





## Remerciements

*Durant ces trois années de thèse, ainsi que pendant mon DEA, j'ai rencontré beaucoup de personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce manuscrit, je tiens à les remercier fortement.*

*L'étude rapportée ici s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre L'IRSN, l'IRC, l'IPNL et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Ma thèse a fait l'objet d'une co-direction entre l'IPNL et l'ENSM-SE. C'est pourquoi je voudrais remercier Messieurs **Y. Declais** et **B. Ille** et Messieurs **M. Cournil** et **G. Thomas** pour m'avoir accueillie au sein de l'IPNL et du centre SPIN (EMSE) respectivement.*

*Je tiens à remercier la société IRSN et tout particulièrement Monsieur **Pascal Leverd**, pour avoir financé cette étude et accordé sa confiance mais surtout, pour ses compétences scientifiques, sa disponibilité et ses encouragements. Merci aussi d'avoir corrigé attentivement ce manuscrit. Je remercie aussi Madame **Bérengère Cordier**.*

*Cette thèse en co-direction entre deux laboratoires a été aussi très formatrice sur le plan scientifique, de part les compétences différentes des deux laboratoires, la rigueur et l'adaptabilité nécessaires à l'aboutissement de ce travail ; mais aussi sur le plan humain, car j'ai travaillé avec beaucoup de personnes.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont encadré ce travail : Monsieur **Alain Chevarier**, pour ses connaissances scientifiques et ses compétences dans le domaine expérimental. Merci pour toute l'aide apportée pour le développement des cellules d'irradiations et de l'extension pour l'analyse Raman in-situ, les relectures et les corrections des rapports IRSN, et de m'avoir poussé. J'espère voir être à la hauteur.*

*Madame **Nathalie Millard-Pinard**, pour avoir co-dirigé cette thèse, son travail de relecture et les corrections apportées à ce manuscrit, son soutien et sa bonne humeur. Merci aussi pour nos diverses discussions, pour m'avoir écouté dans les mauvais moments, pour son appui et son aide lors de l'obtention de mon poste ATER.*

*Madame **Françoise Valdivieso**, pour avoir également co-dirigé ce travail, ses compétences scientifiques, les vérifications mathématiques des équations des modèles, ses corrections très attentives de ce manuscrit alors qu'une nouvelle vie professionnelle commençait, nos discussions sur des sujets très variés, ses encouragements, pour m'avoir écouté et réconforté dans les moments difficiles, pour sa bonne humeur et pleins d'autres choses encore...*

*Et finalement Madame **Michèle Pijolat**, pour avoir suivi de très près ce travail, sa confiance, sa grande rigueur scientifique, ses super idées qui font avancer d'un pas de géant, pour m'avoir réconforté et encouragé, ses remarques très pertinentes et sa relecture très soignée du manuscrit et un énorme merci pour avoir « tout remis dans l'ordre » pour ma soutenance de thèse.*

*A l'IRC, j'ai également rencontré Monsieur **Michel Vrinat**, Monsieur **Pavel Afanasiev** et **Catherine Loussot**, que je remercie pour les discussions scientifiques fructueuses lors des réunions avec l'IRSN, ainsi que les conversations sur des sujets très divers pendant les repas qui suivaient. Je voudrais aussi remercier Pavel et Catherine pour toute l'aide apportée au début de l'étude lorsque je venais analyser par chromatographie mon propane irradié.*

*Je remercie Monsieur **Michel Soustelle** d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que pour ses nombreuses et très intéressantes remarques lors des réunions de thème. Merci également à Messieurs **Massoud Fattahi**, **Philip Llewellyn**, **Pierre Toulhoat**, **Pavel Afanasiev** et **Pascal Leverd** pour avoir jugé le contenu scientifique de ce travail.*

*Je souhaite aussi remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé au sein du groupe ACE : Madame **Nathalie Moncoffre**, pour ses conseils et sa gentillesse ; Madame **Noëlle Chevarier**, pour m'avoir donné envie de suivre cette voie ; Madame **Nelly Toulhoat**, pour ces suggestions et sa bonne humeur ; Monsieur **Stéphane Gavarini**, mon coloc', pour son soutien, nos discussions (oui, les pâturages sont maintenant sauvés !) et ses conseils ; Monsieur **Nicolas Bérerd**, pour nos discussions, nos fous rires, d'être gémeaux !! ; Monsieur **Henri Jaffrézic**, pour son humour.*

*Je remercie également les doctorants du groupe : **Yves Pipon**, en même temps que moi en thèse, nous avons « souffert » simultanément ! Merci tout d'abord de ne pas être gémeaux (c'est quand même dommage, à 15 jours près !), ça aurait été moins drôle !! (hein Niko ?), pour nos discussions, sa gentillesse et surtout pour savoir prendre une décision (surtout à Nice !!); **Sandrine Lapuerta** pour nos parties de rigolade, **Magaly Tribet** et **Myriam Leroy** pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Enfin, je voulais dire un merci très particulier à **Claire Guipponi**, arrivé pendant ma dernière année de thèse, que je lui suis infiniment reconnaissante d'avoir pris part à cette étude, elle a contribué à la compréhension de l'interaction H<sub>2</sub>-solide et a réalisé énormément d'expériences Raman et de « sorption » que je n'aurais pas eu le temps de faire seule. Merci aussi pour sa bonne humeur, son bon caractère (...), d'avoir écouté mes plaintes et pour nos fous rires. Vivement les cours de peinture en Janvier ;-).*

*Les expériences réalisées à l'IPNL n'auraient jamais pu voir le jour sans plusieurs personnes : Monsieur **Christophe Peaucelle**, responsable du service accélérateur, Monsieur **Alain Gardon**, et Monsieur **Yves Champelovier**, qui assurent le bon fonctionnement de l'accélérateur, merci aussi pour leur gentillesse et leurs nombreux coups de main, et Monsieur **Jean-Claude Duclot** qui m'a expliqué comment faire fonctionner mon « usine à gaz » avec ses nombreuses vannes, merci pour sa gentillesse et sa disponibilité.*

*Une dédicace particulière pour **Angela Perrat-Mabilon**, ma p'tite Angela, j'ai du mal à trouver les mots tellement j'ai de choses à lui dire : merci pour nos discussions, pour m'avoir très souvent remonté le moral, pour sa gentillesse, sa disponibilité et aussi sur le plan technique pour les analyses MEB et MET, les coups de main au 4 MeV... en un mot comme en cent : MERCI !*

*Je remercie également les personnes avec qui j'ai travaillé à l'école des Mines de Saint-Etienne : **Jean-Claude Marchand**, pour la remise en état et la modification du chromato, les mélanges de gaz, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses compétences et ses idées ingénieuses ; **Richard Drogo** et **Marc Rouvière**, pour les divers coups de mains notamment pour le montage de la cellule «  $\Delta m + \Delta P$  », nos discussions et leurs encouragements ; **Olivier Valfort**, pour ses compétences et nos conversations ; **Paul Jouffrey**, pour sa disponibilité et sa bonne humeur.*

*Merci aussi aux autres habitants du C0 : **Fabien Riou** dit Friou, pour sa bonne humeur et les « repas » à la boulangerie ; **Noémie Caillol**, pour sa gentillesse, les petites bouffes chez elle ou au RU, nos discussions perles... ; **Loïc Favergeon** pour tous les coups de main, ses encouragements et d'avoir dénoncé auprès de certains « gros lourds » que j'avais assisté aux concerts de Raphaël et A-HA. Merci aussi à **Nicolas Guillet** avec qui j'ai été très contente de partager le bureau pendant un an, pour ses encouragements et son aide.*

*Certaines analyses MET ont été réalisées à l'IRC par Monsieur **Mimoun Aouine**, merci pour sa disponibilité et pour l'interprétation des clichés obtenus.*

*Merci à Messieurs **Gérard Panczer**, **Bernard Champagnon**, **Julien DeBonfils** et Madame **Valérie Martinez** au LPCML, pour leur aide et pour leurs réponses à mes questions lors des expériences Raman.*

*Je remercie également Monsieur **Didier Léonard**, pour les analyses XPS, sa bonne humeur et sa disponibilité.*

*Merci à tous ceux que j'ai rencontré à Lyon ou à Sainté et avec qui j'ai eu de bons moments de rigolade.*

*Je voudrais dire à mes parents ainsi qu'à toute ma famille que je les remercie de leurs encouragements et de leur soutien.*

*Et pour finir, je remercie énormément **Sylvain** pour avoir supporté mon « sale carafon » surtout en fin de thèse, pour m'avoir encouragé et réconforté.*



# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	1
<b>I. Contexte de l'étude : les enrobés bitumineux</b>	1
<b>II. Objectifs, méthodologie et programme</b>	2
<i>II.1. Objectifs</i>	2
<i>II.2. Méthodologie</i>	3
II.2.1. Irradiations	3
II.2.2. Choix des molécules organiques	4
II.2.3. Définition du solide	4
<b>III. Présentation des différents chapitres</b>	4
 <b>Chapitre 1 : Mise au point de la voie de faisceau extrait : radiolyse des hydrocarbures</b>	 6
<b>I. Mise au point du système d'irradiation</b>	6
<i>I.1. Qu'est-ce qu'une voie de faisceau extrait ?</i>	6
<i>I.2. Cellule d'irradiation</i>	9
<i>I.3. Analyse de la phase gazeuse après irradiation</i>	10
<b>II. Expériences d'irradiation</b>	11
<i>II.1. Paramètres d'irradiation</i>	11
<i>II.2. Calcul de la dose adsorbée</i>	11
II.2.1. Par le gaz	11
II.2.2. Par le solide	12
<i>II.3. Calcul du débit de dose</i>	13
<i>II.4. Calcul du rendement radiolytique</i>	14
<b>III. Radiolyse de molécules organiques</b>	14
<i>III.1. Bibliographie</i>	14
III.1.1 Interaction rayonnement – matière	14
III.1.2. Radiolyse des hydrocarbures	15
III.1.3. Influence des paramètres expérimentaux	22
III.1.4. Conclusion	28
<i>III.2. Résultats expérimentaux</i>	29
III.2.1. Influence de la dose	29
III.2.2. Influence de la pression	34
III.2.3. Irradiation de mélanges d'hydrocarbures saturés-insaturés	35
<b>IV. En résumé</b>	37

<b>Chapitre 2 : Caractérisation du solide de l'étude</b>	38
<b>I. Bibliographie</b>	38
<i>I.1. Généralités sur le cobalt</i>	38
<i>I.2. Les sulfures de cobalt</i>	38
I.2.1. Préparation de CoS	38
I.2.2. Propriétés physiques	40
<i>I.3. Conclusion</i>	40
<b>II. Synthèse et caractérisation de l'hydroxosulfure de cobalt initial</b>	41
<i>II.1. Synthèse du solide</i>	41
II.1.1. Méthode de préparation	41
II.1.2. Conditions de séchage des solides synthétisés	42
<i>II.2. Caractérisation du solide et évolution vis-à-vis de l'oxygène</i>	42
II.2.1. Caractérisation morphologique et analyse élémentaire	42
II.2.2. Analyses élémentaires	49
II.2.3. Caractérisation structurale	52
II.2.4. Caractérisation texturale	56
II.2.5. Etude de la décomposition du solide par couplage ATG/SM	60
<b>III. Conclusions</b>	64
 <b>Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène</b>	65
 <i>Partie A : Irradiations d'hydrocarbures en présence de <math>\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z</math></i>	67
<b>I. Rappel des résultats de C. Loussot <sup>[4]</sup></b>	68
<i>I.1. Catalyseur d'hydrogénation ?</i>	68
<i>I.2. Intercepteur de radicaux ?</i>	68
<i>I.3. Conclusion</i>	69
<b>II. Irradiations du système « hydrocarbures+<math>\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z</math> » par des protons</b>	69
<i>II.1. Analyse de la phase gazeuse</i>	69
<i>II.2. Caractérisations du solide</i>	76
II.2.1. Diffraction des rayons X	76
II.2.2. Spectroscopie infrarouge	77
II.2.3. Spectroscopie Raman	77
<i>II.3. Conclusion</i>	79
<b>III. Conclusions</b>	80
<b>IV. Interaction entre l'hydrogène et <math>\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z</math> : hypothèses de travail</b>	80

<b>Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente</b>	82
<b>I. Influence de la pression initiale d'hydrogène</b>	83
<i>I.1. En dynamique (thermogravimétrie)</i>	84
I.1.1. Séchage du solide	84
I.1.2. Expériences	85
<i>I.2. En statique (manométrie)</i>	87
<i>I.3. Interprétation possibles</i>	92
<b>II. Modélisations étudiées</b>	92
<i>II.1. Dissolution</i>	92
II.1.1. Thermogravimétrie	93
II.1.2. Manométrie	95
II.1.3. Bilan	97
<i>II.2. Adsorption</i>	98
II.2.1. Adsorption non dissociative	98
II.2.2. Autres cas	101
<i>II.3. Adsorption et diffusion</i>	102
<i>II.4. Conclusion</i>	105
<b>III. Caractérisation du solide après interaction avec l'hydrogène</b>	105
<i>III.1. Caractérisation structurale</i>	106
III.1.1. Diffraction des rayons X	106
III.1.2. Spectroscopie infrarouge	108
III.1.3. Spectroscopie Raman	109
<i>III.2. Caractérisation morphologique</i>	120
III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	120
III.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	121
<i>III.3. Caractérisation texturale</i>	124
<i>III.4. Analyses chimiques</i>	125
<i>III.5. Analyse de la phase gazeuse</i>	126
<b>IV. Etude de la renversabilité du phénomène</b>	128
<b>V. Conclusion</b>	130
 <b>Partie C : Réaction chimique</b>	 132
<b>I. Germination-croissance : définition et démarche</b> <sup>[54,55,56]</sup>	133
<i>I.1. La germination et la croissance</i>	133
<i>I.2. Les différents modes de transformation</i>	134
I.2.1. Définitions	134
I.2.2. Sens de développement de la nouvelle phase	136



I.2.3. Représentation schématique d'un ensemble de grains en cours de réaction, en fonction du mode de transformation	137
I.3. <i>Pseudo-stationnarité : définition et vérification expérimentale</i>	140
<b>II. Arguments en faveur de la réaction chimique seule</b>	141
II.1. <i>Influence de la température</i>	141
II.2. <i>Vérification de la pseudo-stationnarité</i>	150
<b>III. Approche qualitative de la modélisation</b>	152
III.1. <i>Cas limites</i>	152
III.1. <i>Cas complexes</i>	154
<b>IV. Désorption du sulfure d'hydrogène ?</b>	157
<b>V. Mécanisme envisagé</b>	160
<b>VI. Conclusion</b>	162

<b>Conclusion générale</b>	164
----------------------------	-----

<b>Annexe A : Gestion des déchets nucléaires</b>	i
--	---

<b>I. Contexte de l'étude</b>	i
I.1. <i>Les déchets radioactifs</i>	i
I.2. <i>La gestion des déchets radioactifs</i>	iv
<b>II. Les enrobés bitumineux : le cœur de notre étude <sup>[2,65]</sup></b>	vi
II.1. <i>Nature des radioéléments présents</i>	vii
II.2. <i>Procédé de décontamination et d'enrobage STE3</i>	ix
II.3. <i>Le bitume</i>	x
II.4. <i>Evolution à long terme des colis « bitumes »</i>	xi

<b>Annexe B : Expériences d'irradiation</b>	xii
---	-----

<b>I. Photographies</b>	xii
<b>II. Détail du calcul de la dose absorbée</b>	xiii
II.1. <i>Par le gaz</i>	xiii
II.2. <i>Par le solide</i>	xv
<b>III. Détail du calcul du débit de dose</b>	xvii
<b>IV. Détail du calcul du rendement radiolytique</b>	xviii

<b>Annexe C : Matériels et méthodes</b>	xx
<b>I. Méthode de préparation des solides</b>	xx
<b>II. Méthodes de caractérisation physico-chimique</b>	xx
<i>II.1. Caractérisation morphologique</i>	xx
<i>II.2. Caractérisation texturale</i>	xxi
<i>II.3. Caractérisation structurale</i>	xxii
<i>II.4. Autres caractérisations</i>	xxiv
 <b>Annexe D : Mise au point des conditions expérimentales d'analyse en spectroscopie Raman</b>	 xxx
<b>I. Spectroscopie Raman traditionnelle</b>	xxx
<b>II. Spectroscopie Raman in-situ</b>	xxxii
 <b>Annexe E : Expériences sous hydrogène</b>	 xxxiv
<b>I. Thermogravimétrie</b>	xxxiv
<i>I.1. Protocole expérimental</i>	xxxiv
<i>I.2. Manipulations préliminaires</i>	xxxv
<i>I.3. Optimisation du séchage</i>	xxxix
<b>II. Manométrie</b>	xlii
 <b>Annexe F : Modélisations de la sorption d'hydrogène</b>	 xlv
<b>I. Modèle de dissolution d'hydrogène</b>	xlv
<i>I.1. Thermogravimétrie</i>	xlv
<i>I.2. Manométrie</i>	xlvi
<b>II. Modèles d'adsorption</b>	xlix
<i>II.1. Adsorption non dissociative</i>	xlix
<i>II.2. Adsorption dissociative</i>	lv
<i>II.3. Adsorption et diffusion</i>	lxi

<b>Annexe G : Germination-croissance</b> <sup>[54-56]</sup>	lxv
<b>I. Cas limite de croissance instantanée</b>	lxv
<b>II. Cas limite de germination instantanée</b>	lxvi
<b>III. Pseudo-stationnarité</b>	lxvi
<b>IV. Cas complexe : compétition germination-croissance</b>	lxviii
 <b>Références bibliographiques</b>	 lxxii
 <b>Liste des figures</b>	 lxxvii
 <b>Liste des tableaux</b>	 lxxxvii





# Introduction

La production d'énergie nucléaire et l'utilisation des rayonnements engendrent des déchets. Ceux-ci proviennent des centrales et des autres installations nucléaires, des laboratoires de recherche, des services de médecine nucléaire, etc. Il s'agit principalement d'objets et matériels contaminés et de produits résultant de la fission de l'uranium. Ce travail porte sur les déchets appelés « enrobés bitumineux » qui sont issus du traitement du combustible nucléaire irradié. Des précisions sur la gestion des déchets nucléaires en France ainsi que les données sur les enrobés bitumineux sont présentées dans l'*annexe A*.

## ***I. Contexte de l'étude : les enrobés bitumineux***

Dans le domaine nucléaire en France, le bitume est principalement utilisé pour le conditionnement des boues provenant de la décontamination des effluents liquides de moyenne activité générés lors des différentes étapes de traitement du combustible irradié. Les procédés de traitement de ces effluents reposent sur des opérations de concentration par évaporation et d'insolubilisation des radionucléides par précipitation chimique. Parmi tous les entraîneurs employés pour la décontamination des effluents liquides, on retiendra que le sulfure de cobalt est utilisé pour co-précipiter les isotopes radioactifs du ruthénium, de l'antimoine et du cobalt. L'extrait sec contenu dans les enrobés est constitué, pour la plus grande part, des réactifs utilisés pour insolubiliser les radionucléides. Environ 80 000 colis (c'est-à-dire l'ensemble constitué du déchet, de la matrice d'enrobage du déchet et du conteneur) ont été préparés depuis 1966 et sont entreposés à La Hague et à Marcoule <sup>[1]</sup>.

A la production et pendant les phases d'entreposage et de stockage définitif des colis, l'auto-irradiation (radiolyse) du bitume induit une production de gaz de radiolyse (75 à 95% d'hydrogène produit selon le type de bitume <sup>[2]</sup>) et un gonflement potentiel du volume total de l'enrobé par accumulation de bulles. La ventilation des installations d'entreposage permet de s'affranchir de la nature explosive de l'hydrogène produit. Cependant, le gonflement des enrobés est susceptible de poser des problèmes de sûreté car il peut conduire à des phénomènes de débordement. Il oblige à limiter le taux de remplissage des fûts lors du stockage. Cela implique un accroissement du nombre de fûts, donc du volume et des coûts de stockage.

La comparaison de différents sites d'entreposage (La Hague ou Marcoule) a montré que la présence de sulfure de cobalt limitait le gonflement et a conduit à proposer que ce sulfure serait un « inhibiteur de production de gaz de radiolyse ».

Dans le cadre de la thèse de P. Bernat <sup>[2]</sup>, l'irradiation d'échantillons bitumeux a permis de confirmer que la réduction importante de la production d'hydrogène pouvait être attribuée à la présence de sulfure de cobalt dans les sels de co-précipitation du procédé de décontamination des effluents liquides. Cette étude a permis de démontrer que cet effet n'apparaissait qu'au-delà d'une teneur minimale en sulfure de l'ordre de 1% massique et que cet effet inhibiteur était limité dans le temps. Cependant, si cet effet a été clairement mis en évidence, aucune explication du mécanisme à l'origine de ce phénomène n'était proposée au début de l'étude en 2003 dans la littérature scientifique.

Deux hypothèses avaient été avancées par P. Bernat pour expliquer « l'effet CoS » :

- CoS « consomme » l'hydrogène moléculaire après sa formation en agissant comme catalyseur d'une réaction d'hydrogénation,
- CoS inhibe la formation de l'hydrogène moléculaire en piégeant les radicaux créés par les rayonnements ionisants évitant ainsi les réactions de propagation qui conduisent à la production d'hydrogène.

Les études les plus récentes sur ce phénomène ont été menées par S. Camaro et al. <sup>[3]</sup> et C. Loussot <sup>[4]</sup>. En 2005, S. Camaro et al. ont déposé un brevet sur un composé piègeur d'hydrogène. Selon leurs résultats, ce solide correspond à la formulation CoS(OH) et piège 0,5 mole d'hydrogène par mole de cobalt. Le mécanisme proposé met en jeu une réaction chimique conduisant à la formation de CoS et d'eau. Dans la thèse réalisée à l'IRC, soutenue en 2006, C. Loussot a confirmé que ce solide agit comme un piège à hydrogène lors d'irradiation sous rayonnement  $\gamma$ . De plus, une réaction chimique conduisant à la formation de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> a été mise en évidence.

## ***II. Objectifs, méthodologie et programme***

### **II.1. Objectifs**

Le but de cette étude est de conduire un ensemble d'expériences permettant de valider ou non les deux hypothèses proposées par P. Bernat, de comprendre le rôle joué par le sulfure de cobalt et de mettre en évidence les mécanismes responsables de l'inhibition de la production d'hydrogène.

Pour cela, nous avons étudié d'une part, l'influence du sulfure de cobalt (produit dans des conditions proches de celles du procédé de décontamination des effluents liquides) sur le comportement sous irradiation de molécules organiques modèles et d'autre part, sa capacité à diminuer l'hydrogène présent avec ou sans irradiation dans des expériences sous pression

d'hydrogène, en conditions statique ou dynamique (manométrie et thermogravimétrie respectivement).

En effet, la complexité de la composition chimique du bitume représente un obstacle à la compréhension du phénomène élémentaire d'inhibition de la production du gaz hydrogène. C'est pourquoi l'utilisation de molécules organiques modèles constitue une approche susceptible de faciliter la détermination des réactions mises en jeu.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC), l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE) et l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Elle fait l'objet d'une co-direction entre l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

Dans le cadre de la collaboration, l'équipe de l'IRC a été chargée de conduire les expériences sous rayonnement  $\gamma$  sur des molécules organiques modèles en présence et en absence de solide <sup>[4]</sup>.

L'étude de l'effet de la radioactivité  $\alpha$  sur des molécules organiques modèles en présence et en absence de solide, ainsi qu'un examen des aspects cinétiques mis en jeu, ont été confiés aux équipes de l'IPNL et de l'ENSMSE.

D'après les expériences conduites par C. Loussot, le solide le plus inhibiteur vis-à-vis de l'hydrogène correspond à un hydroxosulfure de cobalt <sup>[4]</sup>. Ce solide est un composé amorphe et mal défini, c'est pourquoi il a été jugé nécessaire de le caractériser le plus précisément possible.

## II.2. Méthodologie

### II.2.1. Irradiations

La radioactivité  $\alpha$  constituant une source importante d'altération radiolytique (*annexe A*), il est indispensable d'étudier l'influence de ce type d'irradiation sur la production de gaz de radiolyse.

L'irradiation  $\alpha$  a été simulée par des protons. Ce choix repose sur une contrainte expérimentale. En effet, le pouvoir d'arrêt des particules  $\alpha$  étant onze fois plus grand que celui des protons à l'énergie choisie, une grande partie de l'énergie serait perdue par les  $\alpha$  lors de la traversée de la fenêtre d'extraction du faisceau.



### II.2.2. Choix des molécules organiques

Le parcours des protons en phase gazeuse étant plus grand qu'en phase liquide, des molécules gazeuses ont été irradiées. Afin d'éviter l'installation d'un dispositif permettant d'augmenter la température dans la cellule d'irradiation, des molécules simples, gazeuses à température ambiante ont été choisies : le propane et le butane.

Des molécules insaturées telles que le propène, le butène et des mélanges alcane + alcène ont également été étudiés.

### II.2.3. Définition du solide

Le solide étudié est celui dont la synthèse a été mise au point à l'institut de Recherche sur la Catalyse <sup>[5]</sup>. Il s'agit de l'hydroxosulfure de cobalt noté  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Ce solide correspond également au précipité contenu dans les boues bitumées.

Au cours de ce travail, l'hydroxosulfure de cobalt a été caractérisé avant et après interaction avec l'hydrogène (pur ou issu de l'irradiation de molécules organiques) selon diverses techniques de caractérisation physico-chimiques qui seront précisées dans les chapitres suivants et dans l'*annexe C*.

## III. Présentation des différents chapitres

Le premier chapitre se rapporte à la mise au point de la voie de faisceau extrait et de la cellule d'irradiation nécessaires à l'étude du phénomène d'inhibition d'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Cette partie comporte également une étude bibliographique et expérimentale de l'irradiation d'hydrocarbures gazeux seuls afin de déterminer l'influence des différents paramètres d'irradiation sur la production d'hydrogène et d'hydrocarbures. Ces expériences d'irradiation de molécules organiques ont également permis de valider le bon fonctionnement de la voie de faisceau extrait.

Dans le deuxième chapitre, les données physico-chimiques disponibles dans la littérature et relatives aux composés à base de cobalt sont présentés, ainsi que les caractérisations entreprises dans le but de mieux définir l'hydroxosulfure de cobalt  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ .

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt. Ce chapitre est dissocié en trois parties. La première partie expose l'effet de l'hydroxosulfure de cobalt sur la production d'hydrogène sous irradiation. Les différentes hypothèses avancées pour expliquer la diminution de la production d'hydrogène lors d'irradiation d'hydrocarbures en présence de l'hydroxosulfure de cobalt sont présentées.

La deuxième partie porte sur l'interaction directe entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène. L'influence de la pression d'hydrogène aussi bien en condition statique (manométrie) qu'en condition dynamique (thermogravimétrie) a été étudiée et le solide après interaction avec l'hydrogène a été caractérisé.

La dernière partie concerne l'effet de la température sur le piégeage d'hydrogène et les caractérisations associées.

Ce manuscrit de thèse se termine par l'exposé des conclusions sur le rôle de l'hydroxosulfure de cobalt vis-à-vis de l'hydrogène ainsi que des perspectives envisagées pour la suite de l'étude.



## **Chapitre 1 : Mise au point de la voie de faisceau extrait : radiolyse des hydrocarbures**

L'étude de l'inhibition de la production d'hydrogène par l'hydroxosulfure de cobalt implique de travailler avec des hydrocarbures gazeux. Cependant, l'irradiation de molécules (gazeuses ou liquides) nécessite la mise au point, l'installation, ainsi que le test d'une installation spécifique. Une voie de faisceau extrait et une cellule d'irradiation associée ont donc été élaborées dont le principe et le fonctionnement va être expliqué.

Après avoir conçu et installé la voie de faisceau extrait, un certain nombre de tests ont été effectués afin de déterminer les conditions expérimentales appropriées et de valider le bon fonctionnement de cette voie : l'influence des différents paramètres d'irradiation sur la production des espèces gazeuses a été étudié et comparé à la bibliographie sur la radiolyse des molécules organiques afin de confirmer nos résultats.

### ***I. Mise au point du système d'irradiation***

#### **I.1. Qu'est-ce qu'une voie de faisceau extrait ?**

Une voie de faisceau extrait (*figure B-1, annexe B*) est une voie de faisceau d'ions extraits à l'air ou dans une autre atmosphère (liquide ou gazeuse). On peut l'utiliser pour l'analyse par faisceau d'ions (en configuration analyse) ou comme moyen d'irradiation de matière (en configuration irradiation). C'est cette dernière application qui a été mise en œuvre au cours de la thèse.

Une voie de faisceau extrait présente de nombreux avantages par rapport à une voie de faisceau classique (sous vide) :

- analyse d'échantillons sans limitation du fait de leur taille,
- analyse non destructive pour les échantillons ne supportant pas la mise sous vide (par exemple, les œuvres d'art),
- écoulement des charges électriques à la surface des échantillons.

L'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, sur lequel la nouvelle voie de faisceau extrait a été installée, est vertical. Le faisceau est donc ramené dans le

plan horizontal et analysé par un aimant à 90°, suivi de quadripôles de focalisation. Toute cette partie est mobile et tourne autour de l'axe vertical du faisceau pour alimenter les différentes voies d'analyse. Chaque voie proprement dite est constituée d'une partie fixe dédiée à une application spécifique. L'accélérateur délivre des faisceaux de protons, de particules  $\alpha$ , d'ions azote ( $^{15}\text{N}^+$ ) voire des ions  $\text{Ne}^{n+}$  ou  $\text{Ar}^{n+}$ . Les caractéristiques de l'accélérateur de l'IPNL sont les suivantes :

- dispersion énergétique :  $\Delta E/E = 10^{-3}$ ,
- intensité du faisceau : 1 – 500 nA,
- taille du faisceau focalisé : 1 mm<sup>2</sup>.

Un faisceau de protons généré par cet accélérateur a été utilisé pour l'irradiation des molécules organiques.

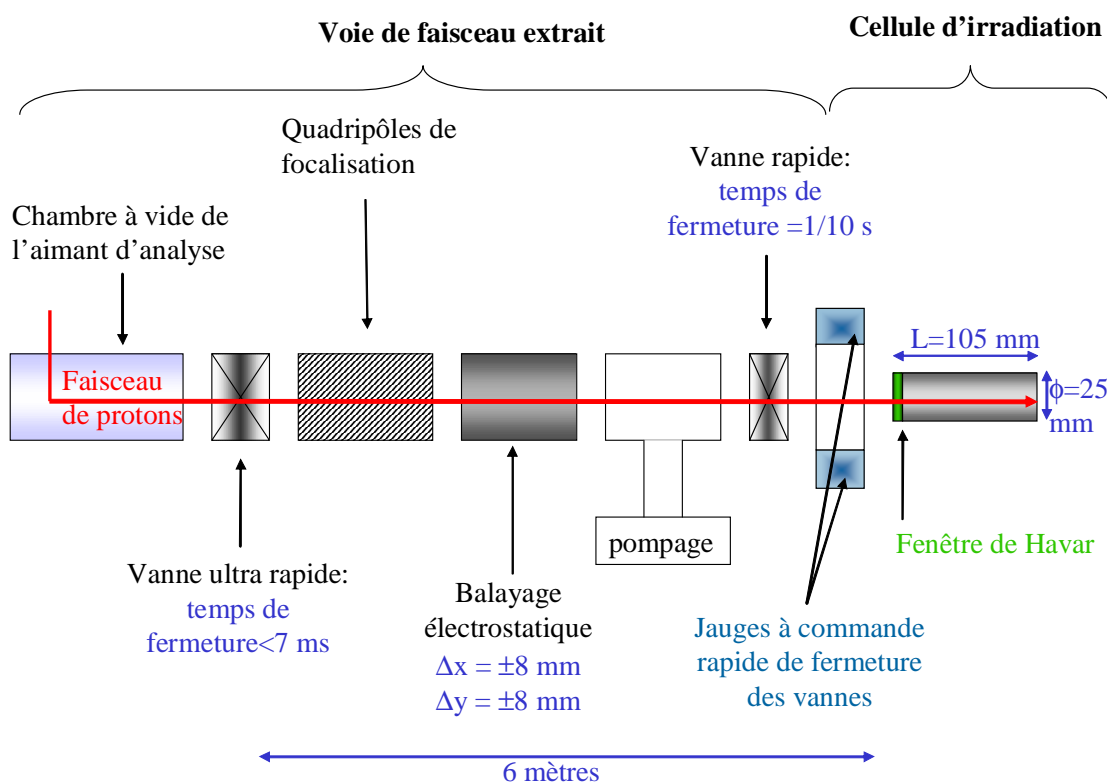


Figure 1-1 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL

La voie de faisceau extrait (figure 1-1) permet d'obtenir un faisceau de particules se propageant dans l'atmosphère. Dans ce but, nous avons installé à l'extrémité de la ligne de faisceau une fenêtre de havar (alliage de fer, de cobalt et de tungstène). Cet alliage a été choisi pour sa résistance à la rupture. En effet, cette fenêtre doit résister à la différence de pression entre le vide, qui est meilleur que  $10^{-6}$  hPa dans l'accélérateur, et l'atmosphère. Les dimensions de cette feuille obéissent à des exigences contradictoires : étanchéité au vide, section de passage importante, faible déformation, épaisseur minimale, résistance aux contraintes et tenue sous irradiation.

Nous avons choisi un diamètre de passage de 12 mm, en accord avec les dimensions de la cellule. De plus, l'épaisseur de la fenêtre doit permettre la traversée de la feuille par les protons de 3 MeV avec le minimum de perte d'énergie et doit être non poreuse vis-à-vis des gaz produits lors de l'irradiation des molécules organiques. Une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  permet, dans les conditions usuelles d'utilisation du faisceau, c'est-à-dire quelques dizaines de nanoampères de particules, de satisfaire à toutes ces exigences.

L'extension correspondant à la voie extraite comporte un pompage par une pompe turbomoléculaire permettant le maintien de la pression résiduelle à quelques  $10^{-7}$  hPa. Le risque majeur de la voie de faisceau extrait est la rupture de la fenêtre de sortie. Afin de limiter les conséquences d'une telle rupture, une jauge de pression à réponse rapide est située au voisinage de la fenêtre de sortie. Elle commande une vanne à action ultra rapide (temps de fermeture : 7 ms). Celle-ci est implantée dans la partie commune, juste avant le pompage de la chambre d'aimant à une distance de six mètres de la fenêtre. Cette vanne sera close avant l'arrivée de la perturbation et protégera l'accélérateur de toute entrée d'air. De plus, afin de limiter les conséquences d'une entrée d'air sur le système de pompage de la voie, une vanne rapide (fermeture totale en un à deux dixièmes de seconde) est interposée entre la fenêtre et ce dernier.

Dans le cas de l'irradiation de liquides, une simple défocalisation du faisceau ne permet pas d'obtenir une dose d'irradiation homogène. Ainsi, un système de balayage du faisceau a été mis en place. Ce système électrostatique est constitué de plaques de déflection horizontales et verticales. Ces plaques sont alimentées par des hautes tensions alternatives pilotées par des générateurs de fonction sinusoïdaux. Les fréquences des générateurs de fonction sont choisies pour réaliser un balayage homogène. Afin de ne pas utiliser de valeurs de tension de déflection supérieures à 10 kV, ce système doit être assez long (50 centimètres). Il est placé juste avant la fenêtre d'extraction. Le balayage assure une irradiation uniforme sur toute la surface. Il permet de couvrir une surface plus grande que 15 mm par 15 mm pour des protons de 3 MeV.

Dans le cas d'irradiation des gaz, le faisceau se défocalise après traversée de la fenêtre de sortie comme l'illustre la figure 1-2, simulant le parcours des protons dans le propane (pression de 350 hPa) après traversée du havar (déterminé grâce au programme SRIM = Stopping power and Range of Ions in Matter de Ziegler et Biersack <sup>[6]</sup>). Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser le balayage électrostatique, l'agitation thermique des gaz assurant l'homogénéisation du système.

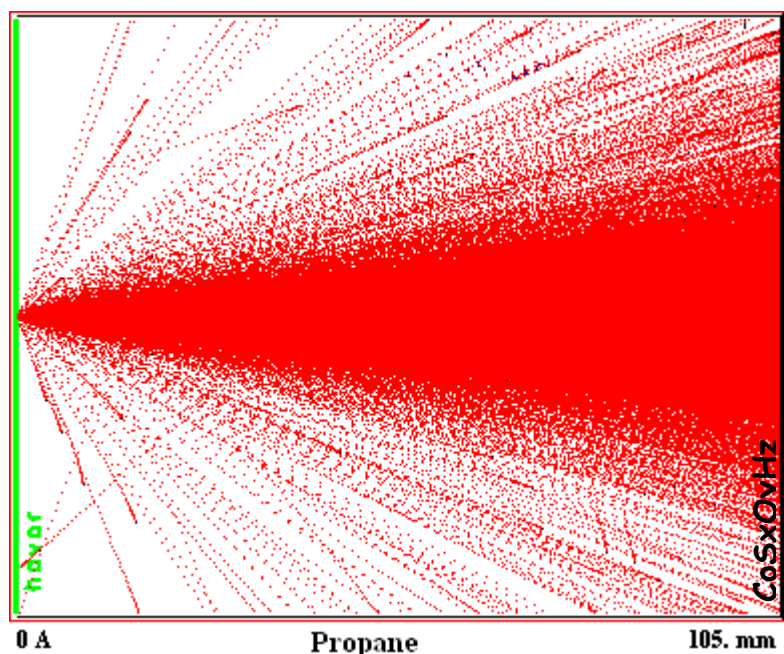


Figure 1-2 : Simulation SRIM <sup>[6]</sup> des différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en havar, propane à une pression de 350 hPa et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$

La cellule d'irradiation est constituée d'acier inoxydable et la fenêtre de havar est un alliage métallique, ainsi la mesure du courant reçu par la cellule est obtenue directement en se raccordant à la cellule.

## I.2. Cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation (*figure B-2, annexe B*) des gaz a été conçue et réalisée à l'IPNL. C'est un cylindre creux de 25 mm de diamètre interne et de 105 mm de longueur totale. Une extrémité de la cellule est alésée à 33 mm pour permettre le passage de la fixation de la fenêtre. L'autre extrémité comporte un bouchon qui sert de support au solide étudié. Le volume de la cellule est de 52 cm<sup>3</sup>.

L'irradiation ou non du solide est obtenue en ajustant la pression du gaz dans la cellule (puisque le parcours des protons dans la matière dépend de la masse volumique de celle-ci).

Le parcours des protons dans le gaz est déterminé à l'aide de la pression imposée dans la cellule (tableau 1-1).

Pression (hPa)	1000	700	500	480	440	400
Parcours (mm)	49	70	99	103	113	124

Tableau 1-1 : Variation du parcours des protons dans le propane en fonction de la pression imposée dans la cellule d'irradiation (simulation SRIM <sup>[6]</sup>)

La cellule comporte trois piquages (figure 1-3):

- le premier est utilisé en permanence pour la mesure de la pression par le capteur piézoélectrique (capteur absolu de la pression insensible à la nature du gaz),
- le deuxième est utilisé pour le prévidage et l'introduction du gaz à irradier,
- le troisième est raccordé au chromatographe en phase gazeuse et permet l'analyse du mélange gazeux directement après irradiation.

La purge de la cellule d'irradiation est effectuée par un pompage primaire (pompe sèche) jusqu'à  $5.10^{-3}$  hPa.

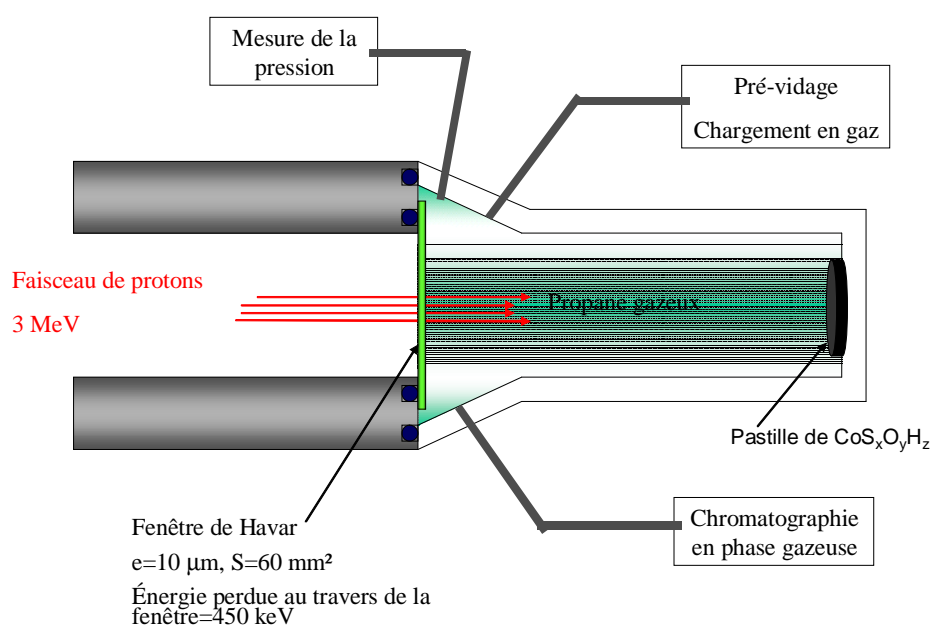


Figure 1-3 : Schéma de la cellule d'irradiation et de ses piquages

### I.3. Analyse de la phase gazeuse après irradiation

Afin d'évaluer les phénomènes se produisant lors de l'irradiation de molécules organiques, c'est-à-dire identifier et quantifier les nouvelles espèces produites, un chromatographe en phase gazeuse (CPG) a été utilisé, directement relié par un piquage à la cellule d'irradiation (*figure B-3, annexe B*).

Cet appareil était initialement équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID), ainsi que de deux vannes d'injection pneumatiques. Ces vannes ont été utilisées pour injecter le gaz directement depuis la cellule d'irradiation, sans passer par l'intermédiaire d'une injection à l'aide d'une



seringue; le volume d'injection est ainsi reproductible (il est de 250  $\mu\text{L}$  sur la voie A et de 500  $\mu\text{L}$  sur la voie B).

Cependant, un détecteur FID est sensible aux hydrocarbures mais pas à l'hydrogène. Nous avons alors modifié le chromatographe en choisissant d'incorporer un détecteur sensible à l'hydrogène : détecteur à conductibilité thermique (TCD) ou catharomètre.

Finalement, le CPG a été utilisé de la façon suivante :

- la voie A, équipée d'une colonne capillaire de 100 m et du FID, a servi à identifier et à quantifier les hydrocarbures formés au cours des irradiations,
- la voie B, où se trouvent une colonne à tamis moléculaire 0,5 nm de 65 cm et le TCD, a permis de quantifier l'hydrogène formé sous irradiation et de détecter une éventuelle présence d'air (indication de fuites).

## **II. Expériences d'irradiation**

### **II.1. Paramètres d'irradiation**

Le faisceau de protons a une énergie initiale de 3,0 MeV. Après traversée de la fenêtre de sortie de la voie de faisceau extrait, les protons ont perdu 450 keV (calcul effectué avec le programme SRIM <sup>[6]</sup>).

La température de la cellule est constante, les autres paramètres d'irradiations sont variables :

- l'intensité du faisceau, dont dépend le débit de dose,
- le temps d'irradiation : c'est à dire la variation de la dose pour une intensité de courant donnée,
- la pression à l'intérieur de la cellule d'irradiation : on modifie alors la quantité de matière présente ainsi que le parcours des protons (tableau 1-1), ce qui nous permet d'irradier ou non le solide (en bout de la cellule). Lorsque la pression de propane dans la cellule est inférieure à 450 hPa, le solide est irradié.

### **II.2. Calcul de la dose absorbée**

#### **II.2.1. Par le gaz**

Afin de pouvoir décrire quantitativement les phénomènes de radiolyse mis en jeu, il est nécessaire de définir la dose de rayonnement absorbée par le système irradié. La dose est définie comme la quantité d'énergie déposée par unité de masse du milieu :

$$D = \frac{\Delta E}{\Delta m} \quad (1-1)$$

Avec  $D$  : dose absorbée par le milieu en gray (Gy), ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$ )

$\Delta E$  : énergie en joule (J) communiquée par les rayonnements à la matière de masse  $\Delta m$  (en kg).

Afin de rendre plus pratique son utilisation, l'équation (1-1) est développée et son expression est la suivante :

$$D = \frac{10^{13} * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{\text{irr}} * R * T}{P * V_T * M}$$

(1-2)

où,  $D$  : dose absorbée par le gaz irradié (en Gy)

$E_p$  : énergie des protons après la fenêtre (MeV)

$i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A)

$t_{\text{irr}}$  : temps d'irradiation (s)

$R$  : constante des gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$V_T$  : volume total occupé par le gaz ( $\text{cm}^3$ )

$P$  : pression (hPa)

$M$  : masse molaire du gaz irradié ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Les calculs menant à l'équation (1-2) sont explicités dans l'*annexe B*.

## II.2.2. Par le solide

Pour déterminer la dose absorbée par le solide, aux pressions de propane inférieures à 450 hPa, il faut connaître l'énergie des protons à l'interface gaz-solide. le programme SRIM a été utilisé pour simuler les différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en Havar, propane à une pression définie et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ .

Les protons ont une énergie initiale de 3,0 MeV et vont perdre 450 keV après traversée de la fenêtre de Havar. Ils parcourent ensuite les 105 mm de propane dans la cellule : à l'interface propane/ $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , les protons ont une énergie de 1,0 MeV, pour une pression de propane de 350 hPa. Ils vont finalement s'arrêter dans le solide après un parcours de 11  $\mu\text{m}$ . On considère que toute la surface du solide est irradiée car, comme le montre la simulation SRIM (figure 1-2), au fur et à mesure du parcours des protons dans le propane, le faisceau diverge pour finalement correspondre au diamètre de la pastille (13 mm).

Le détail du calcul pour déterminer la dose reçue par l'hydroxosulfure de cobalt est détaillé en *annexe B*. On aboutit à l'expression suivante :

$$D_{\text{solide}} = \frac{10^9 * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{\text{irr}}}{\rho * \pi * (d/2)^2 * R_p} \quad (1-3)$$

Avec  $D_{\text{solide}}$  : dose absorbée par le solide (Gy)  
 $E_p$  : énergie des protons à l'entrée du solide (MeV)  
 $i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A)  
 $t_{\text{irr}}$  : temps d'irradiation (s)  
 $\rho$  : masse volumique du solide (g.cm<sup>-3</sup>)  
 $d$  : diamètre de la pastille (cm)  
 $R_p$  : parcours des protons dans le solide (cm).

### II.3. Calcul du débit de dose

Le débit de dose s'exprime en gray par seconde ; il est donné par le rapport de la dose (1-1) sur le temps d'irradiation. Cependant, un terme est modifié, il s'agit du volume irradié. En effet, pour calculer le débit de dose, on considère qu'à un instant  $t$  le volume irradié est le volume de la trace du faisceau (et non celui de la cellule d'irradiation). Le débit de dose est donc fonction du diamètre du faisceau ( $\phi = 0,5$  cm) et du parcours des protons dans le propane (qui dépend de la pression imposée) (tableau 1-1).

Les détails du calcul sont reportés en *annexe B* ; l'expression du débit de dose est :

$$\dot{D} = \frac{10^{13} * E_p * i_{\text{faisceau}} * R * T}{P * \pi * (\phi/2)^2 * R_p * M} \quad (1-4)$$

Avec  $\dot{D}$  : débit de dose en gray par seconde,  
 $E_p$  : énergie des protons à la sortie de la fenêtre (MeV),  
 $i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A),  
 $R$  : constante des gaz parfaits = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>,  
 $T$  : température (K),  
 $P$  : pression (hPa),  
 $\phi$  : diamètre du faisceau (cm) = 0,5 cm,  
 $R_p$  : parcours des protons de 2,75 MeV dans le propane (cm),  
 $M$  : masse molaire du gaz irradié (g.mol<sup>-1</sup>).

## II.4. Calcul du rendement radiolytique

Dans le but de comparer la quantité d'hydrogène produite au cours des différentes expériences d'irradiation, il est également nécessaire de définir le rendement radiolytique de l'hydrogène. Celui-ci correspond au nombre de molécules d'hydrogène qui apparaissent pour 100 eV déposés dans le système.

Les détails du calcul sont reportés en **annexe B** ; l'expression du rendement radiolytique est :

$$G(H_2) = \frac{N_{H_2} * 100}{E_p * 10^6 * n_{p/s} * t_{irr}} = \frac{n_{H_2} * N_a * 100}{E_p * 10^6 * n_{p/s} * t_{irr}} \quad (1-5)$$

Avec  $N_{H_2}$  : nombre de molécules d'hydrogène formées,

$n_{H_2}$  : quantité d'hydrogène formé (mol), déterminée par chromatographie en phase gazeuse,

$N_a$  : nombre d'Avogadro ( $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),

$E_p$  : énergie des protons à la sortie de la fenêtre (MeV),

$n_{p/s}$  : nombre de protons incidents par seconde,

$t_{irr}$  : temps d'irradiation (s).

## III. Radiolyse de molécules organiques

### III.1. Bibliographie

L'objet de ce paragraphe est de rappeler les principales notions relatives à la chimie sous rayonnement des hydrocarbures, et en particulier de déterminer les effets des irradiations sur la matière à l'état gazeux et liquide, et de définir les grandeurs permettant de les quantifier. Les données bibliographiques seront comparées aux résultats expérimentaux afin de valider la voie de faisceau extrait.

#### III.1.1. Interaction rayonnement – matière

Au cours des irradiations, les rayonnements ionisants vont transmettre leur énergie aux électrons du milieu ralentisseur : on parlera de pouvoir d'arrêt (perte d'énergie par unité de longueur du milieu traversé) électronique. À plus basse énergie, le ralentissement des particules se fait par collisions élastiques avec les atomes du milieu : on parlera de pouvoir d'arrêt nucléaire (figure 1-4).

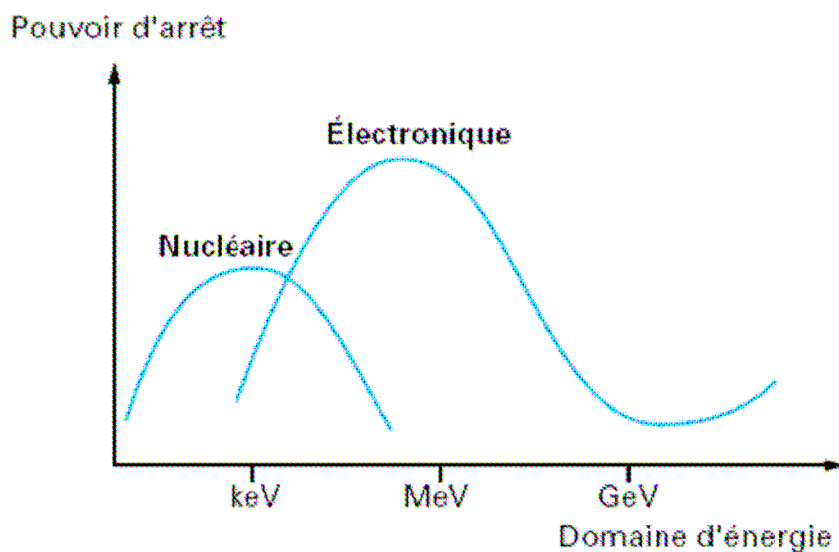


Figure 1-4 : Représentation schématique du pouvoir d'arrêt d'un proton dans un milieu en fonction de son énergie <sup>[7]</sup>

Nous sommes amenés à distinguer ici différentes classes d'interaction, suivant que nous considérons des rayonnements chargés ou neutres, des particules lourdes ou légères.

Dans le cas de particules chargées, la perte d'énergie s'opère par transferts discrets d'énergie aux électrons du milieu (ionisation ou/et excitation) et, pour des particules légères de haute énergie (essentiellement les électrons), par émission d'un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) suite à l'accélération subie par les électrons lors de leur passage au voisinage d'un noyau.

Dans le cas de rayonnements neutres (gamma, neutrons...), il y a transfert de tout ou partie de l'énergie à une particule chargée du milieu (électrons, noyaux).

### III.1.2. Radiolyse des hydrocarbures

#### III.1.2.1. Introduction

La chimie sous rayonnement concerne l'interaction des particules énergétiques chargées (électrons, protons, deutons) ou neutres (neutrons), les rayonnements des éléments radioactifs ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) et les photons de haute énergie (rayons X et  $\gamma$ ) avec la matière<sup>1</sup>. Ces interactions peuvent provoquer l'ionisation des molécules et des atomes du milieu, beaucoup plus que leur excitation<sup>2</sup>. Les particules chargées, les photons X et  $\gamma$  sont appelés rayonnements ionisants (à l'inverse, les photons du visible et de l'ultraviolet sont non ionisants, leur interaction avec la matière produisant

<sup>1</sup> Le comportement des photons (X ou  $\gamma$ ) accompagnant la désexcitation d'un atome est fondamentalement différent de celui des particules chargées : le photon peut être complètement absorbé ou ne pas interagir du tout avec le milieu traversé, alors que les particules chargées cèdent immédiatement leur énergie à un grand nombre d'électrons du milieu.

<sup>2</sup> 60% de l'énergie est utilisée dans les processus d'ionisation et 30% dans les processus d'excitation, les 10% restants sont utilisés dans les processus de « subexcitation » et apportent une énergie inférieure à celle du premier état excité correspondant à différents états de vibration et de rotation des molécules.

essentiellement des états excités <sup>[8]</sup>). Ainsi, en fonction de son énergie, chaque particule peut ioniser ou exciter un grand nombre de molécules, qui sont réparties le long de sa trajectoire.

Les particules ne sont pas sélectives et peuvent interagir avec n'importe quelle molécule se trouvant sur leur chemin, élevant ainsi les molécules dans des états ionisés ou excités. Par la suite, ces différentes espèces réagissent pour donner un mélange complexe de produits.

Tous les rayonnements ionisants donnent lieu qualitativement à des effets chimiques similaires. Néanmoins, il apparaît plus difficile d'élucider les mécanismes de la radiolyse des molécules organiques que celle des molécules inorganiques à cause du grand nombre d'intermédiaires possibles et de la distribution beaucoup plus complexe des produits finaux.

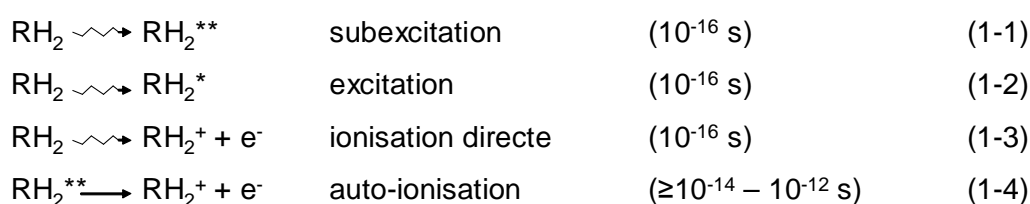
Presque tous les composés organiques, même les plus simples comme le méthane ou l'éthylène, forment des douzaines de produits identifiables.

### *III.1.2.2. Les mécanismes radiolytiques*

S'il était possible de décrire complètement l'évolution d'un système irradié, les "produits primaires" seraient les premières espèces créées par l'absorption d'énergie, c'est-à-dire, des molécules excitées, des ions et des électrons <sup>[8]</sup>.

Le dépôt d'énergie dans la matière peut conduire à une ionisation immédiate ou à une excitation à des niveaux électroniques en dessous ou en dessus du potentiel d'ionisation.

Les possibilités suivantes ont été proposées pour les réactions primaires lors de la radiolyse d'hydrocarbures <sup>[9]</sup> :

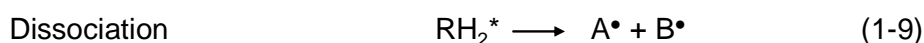
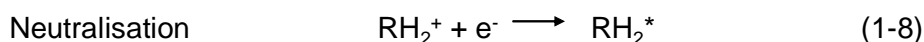
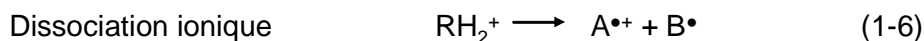
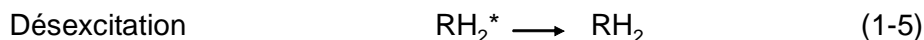


Les espèces excitées au-dessus du potentiel d'ionisation sont appelées molécules subexcitées et peuvent réagir, se dissocier ou perdre un électron (auto-ionisation).

Quand on considère les processus primaires, il est intéressant d'avoir une idée sur les durées des événements qui ont lieu lors de la radiolyse. Les radiations, qu'elles soient électromagnétiques comme les rayons X ou des particules chargées comme des électrons de haute énergie, traversent des dimensions de quelques angströms en  $10^{-18} - 10^{-17}$  seconde.

A la suite des ionisations et des excitations des molécules, les électrons éjectés (dits électrons secondaires) excitent et ionisent à leur tour des molécules. Il se forme alors très rapidement ( $10^{-17}$  à  $10^{-15}$  seconde) une cascade électronique et de ce fait, une concentration très importante de molécules

ionisées ou excitées, soit directement par le rayonnement ionisant, soit par les électrons secondaires. Les processus primaires ( $10^{-15}$  à  $10^{-12}$  seconde) dans la radiolyse des composés organiques peuvent être représentés par <sup>[10]</sup> :



$\text{A}^\bullet$  et  $\text{B}^\bullet$  sont des radicaux libres, M et N sont des molécules neutres,  $\text{RH}_2^*$  est une molécule excitée,  $\text{A}^{\bullet+}$  est un radical cation,  $\text{M}^+$  est un ion.

L'irradiation d'un composé organique  $\text{RH}_2$  produit donc dans la matière des molécules excitées  $\text{RH}_2^*$ , des ions  $\text{RH}_2^+$  et des électrons énergétiques  $\text{e}^-$ . Ces espèces instables se dissocient en formant principalement des radicaux. Ceux-ci interagissent entre eux et forment des espèces moléculaires. Cette étape se situe  $10^{-12}$  à  $10^{-5}$  seconde après l'arrivée du rayonnement ionisant.

Toutes les espèces formées vont se recombiner et réagir entre elles pour former de l'hydrogène, des molécules saturées (ramifiées ou non), insaturées ou aromatiques.

### *III.1.2.3. Effet de la nature du rayonnement*

Cette question est très controversée et les études montrent des résultats contradictoires <sup>[9-28]</sup>. La profondeur d'action est différente selon le type de rayonnement (gammas, particules chargées). En effet, les protons, près de 2000 fois plus lourds que l'électron, ne sont pas déviés par les nuages électroniques des atomes du milieu. Ils induisent de très nombreuses ionisations sur un parcours rectiligne de l'ordre du micromètre. Ce n'est qu'en fin de parcours, pour des protons d'énergie initiale de l'ordre du MeV (c'est-à-dire lorsque leur énergie résiduelle est de l'ordre du keV) que leur trajectoire n'est plus rectiligne. Les transferts d'énergie donnent lieu à des déplacements atomiques. Pour des particules chargées plus lourdes, alpha et ions lourds, la densité d'ionisation est encore plus grande que celle des protons et leur trajectoire rectiligne encore plus courte.

L'énergie des photons  $\gamma$  de 1 MeV peut être totalement absorbée par un électron lié du milieu (c'est l'effet photoélectrique). Il est également possible que le  $\gamma$  incident soit diffusé dans une collision avec un électron du milieu auquel il transfère uniquement une partie de son énergie (c'est l'effet Compton). Il est important de noter que ces rayonnements sont très pénétrants et qu'il faut plusieurs mètres de matière pour observer une absorption notable.

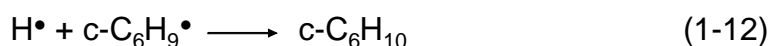
Le paramètre défini dans le but de traduire la densité des ionisations et excitations le long de chaque trajectoire est le Transfert d'Énergie Linéique (TEL). Cette grandeur correspond à l'énergie perdue localement le long du trajet de la particule ionisante et s'exprime généralement en  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Des valeurs typiques de TEL (dans l'eau) pour divers rayonnements sont listées dans le tableau 1-2.

Rayonnement	TEL ( $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	Références
<b>Particules chargées</b>		
alpha 5,3 MeV ( $^{210}\text{Po}$ )	88	[9]
Alpha 1,5 MeV	220	[11]
Alpha 1 MeV	190	[10]
Deutons 5,2 MeV	13	
Protons 5 MeV	8,2	[9]
Protons 1 MeV	27,7	
Protons 1 MeV	28	[11]
Protons 1 MeV	24	[6]
<b>Electrons</b>		
1 MeV	0,24	[10]
0,5-2 MeV	0,2	[9]
$\beta^-$ ( $^{32}\text{P}$ ) 1,71 MeV	0,21	[10]
<b>Photons</b>		
$\gamma$ ( $^{60}\text{Co}$ ) 1,17 et 1,33 MeV	0,2-0,3	[9]
$\gamma$ ( $^{137}\text{Cs}$ ) 0,66 MeV	0,39	[10]
Rayons X 0,25 MeV	1	[9]

**Tableau 1-2 : Valeurs du TEL dans l'eau pour différents rayonnements**

A titre de comparaison, la simulation SRIM pour des protons de 2,5 MeV dans du propane à pression atmosphérique et température ambiante, donne une valeur du TEL de  $0,03 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ .

Un accroissement du TEL favorise les réactions de recombinaisons de radicaux et les réactions entre espèces moléculaires excitées puisque localement leur concentration est augmentée. Par exemple, on a pour le cyclohexène <sup>[2]</sup>:



Le rendement d'hydrogène des composés organiques est donc accru sous rayonnement alpha (tableau 1-3). En revanche, la formation des polymères est réduite puisque les recombinaisons sont favorisées.



	$\gamma$ $^{60}\text{Co}$	$\alpha$
Cyclohexène	1,28	2,95
Benzène	0,039	0,57
Toluène	0,11	0,60
Méthanol	0,20	0,25
Acétone	0,50	0,95

**Tableau 1-3 : Effet de la nature du rayonnement sur le rendement radiolytique d'hydrogène (nombre de molécules formées pour 100 eV déposés) <sup>[2]</sup>**

L'accroissement du TEL augmente donc la probabilité de réaction de recombinaison entre deux atomes d'hydrogène. La nature des processus responsables de cette augmentation pour de très grandes valeurs de TEL n'est pas connue. Les effets du TEL sur la formation d'hydrogène peuvent être dramatiques : de la radiolyse gamma à la radiolyse alpha, la production d'hydrogène à partir de l'irradiation du benzène liquide a été environ multipliée par dix. Ce phénomène n'est pas restreint à la phase liquide puisqu'il est également observé en phase solide <sup>[12]</sup>.

Nous avons réalisé un inventaire des articles relatant du rendement radiolytique d'hydrogène lors de la radiolyse des premiers alcanes linéaires (du méthane au n-hexane) et du cyclohexane, qu'ils soient liquides ou gazeux, selon différents types de rayonnements ionisants (tableau 1-4).

Hydrocarbures irradiés	$\gamma$ (MeV)	Electrons	Deutons	$\alpha$
Méthane (gazeux)	5,7 <sup>[13]</sup>	5,0 (600 keV) <sup>[15]</sup>	4,9 <sup>[14]</sup>	5,6 <sup>[14]</sup>
	6,5 <sup>[14]</sup>	6,7 (2 MeV) <sup>[14]</sup>		
		3,6 (100 keV) <sup>[16]</sup>		
Ethane (gazeux)	8,3 <sup>[17]</sup>	-	-	-
	7,24 <sup>[18]</sup>			
	8,7 <sup>[19]</sup>			
Propane (gazeux)	3,8 <sup>[20]</sup>	-	-	8,2 (5,3 et 6 MeV) <sup>[21]</sup>
	4,8 <sup>[9]</sup>			
n-butane (gazeux)	4,07 <sup>[20]</sup>	-	-	9,0 (5,3 et 6 MeV) <sup>[21]</sup>
	4,8 <sup>[9]</sup>			
	2,33 <sup>[22]</sup>			
n-pentane (liquide)	5,0 (gazeux) <sup>[23]</sup>	4,2 (800 keV) <sup>[25]</sup>	-	7,3 (5,3 et 6 MeV) <sup>[21]</sup>
	4,22 <sup>[24]</sup>			
n-hexane (liquide)	3,96 <sup>[24]</sup>	5,0 (800 keV) <sup>[25]</sup>	-	5,6 (5,3 et 6 MeV) <sup>[21]</sup>
Cyclohexane (liquide)	5,85 <sup>[26]</sup>	5,55-5,85 (800 keV) <sup>[10]</sup>	-	8,0 (gazeux) (6 MeV) <sup>[28]</sup>
	5,55 <sup>[27]</sup>			

**Tableau 1-4 : Effet de la nature du rayonnement sur le rendement radiolytique d'hydrogène (nombre de molécules formées pour 100 eV déposés) lors de la radiolyse des premiers hydrocarbures et du cyclohexane**

Globalement, il semble, d'après le tableau 1-4, qu'un accroissement du TEL entraîne une augmentation de  $G(H_2)$  pour les alcanes dont le nombre de carbone est supérieur ou égal à 3. Concernant la radiolyse du méthane, les données indiquent que  $G(H_2)$  n'est pas affecté par la valeur du TEL. On remarque également que lors de la radiolyse du butane, les valeurs de  $G(H_2)$  déterminées expérimentalement par différents auteurs <sup>[9,20,22]</sup> ne sont pas toutes identiques alors que le rayonnement utilisé est le même. A priori, cette différence est due aux différentes méthodes de dosimétrie utilisées :

- oxydation des sels ferreux (dosimètre de Fricke <sup>[17,24,26,27,28]</sup>),
- référence sur la radiolyse du chlorobenzène <sup>[20]</sup>, du cyclohexène <sup>[29]</sup> ou de l'éthylène <sup>[18,19,23]</sup>,
- par mesure du courant dans la cellule d'irradiation <sup>[14,21]</sup>,

et aux techniques d'analyse employées pour doser l'hydrogène produit :

- chromatographie en phase gazeuse <sup>[18,20,22,23,24,28]</sup>,
- spectrométrie de masse <sup>[14,17,19,21,26,29]</sup>.

Plusieurs auteurs <sup>[12,30-34]</sup> se sont intéressés à l'effet de la nature du rayonnement, ainsi les conditions expérimentales citées ci-dessus sont les mêmes.

D'après La Verne <sup>[31,32]</sup>, le TEL peut avoir un profond effet sur les radicaux produits lors de l'irradiation d'hydrocarbures. L'irradiation du cyclooctane par des  $\gamma$  et des particules chargées (protons,  $\alpha$ , ions carbone et oxygène) <sup>[31]</sup> montre une diminution de la concentration en radicaux et en hydrocarbures produits avec l'accroissement de la valeur du TEL. Burns <sup>[34]</sup> a obtenu le même résultat lors de la radiolyse du cyclohexène par des électrons, des protons et des  $\alpha$ .

A l'inverse, l'irradiation par des électrons, deutons,  $\alpha$  et  $\gamma$ , a montré que les chromatogrammes des produits formés lors de la radiolyse de l'hexane liquide sont pratiquement tous identiques <sup>[30]</sup>. La figure 1-5 représente la formation des isomères du dodécane en fonction de l'énergie absorbée lors de l'irradiation de l'hexane par différentes radiations. La courbe obtenue est une droite indiquant que  $G(C_{12})$  est constant ( $G(C_{12}) = 2,2$ ), quel que soit le rayonnement utilisé dans un domaine de dose compris entre 3 et  $12 \cdot 10^{21}$  eV/g (480 et 1920 kGy). Il en est de même pour les hydrocarbures  $C_8$  à  $C_{11}$  et les insaturés produits.

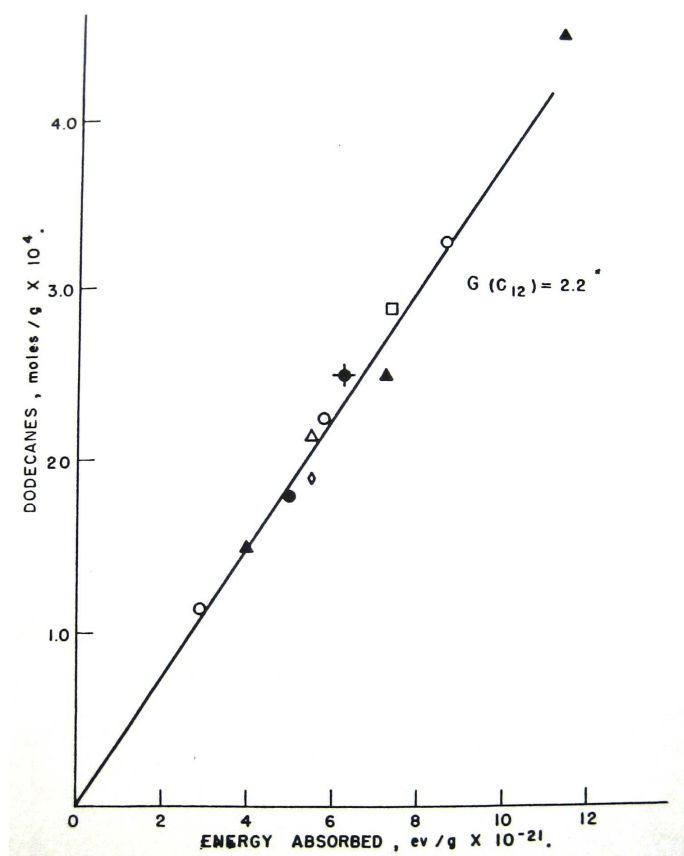


Figure 1-5 : Formation des isomères du dodécane en fonction de l'énergie absorbée lors de l'irradiation de l'hexane par différentes radiations : ◆ gamma, ○ e<sup>-</sup> 800 keV, ● e<sup>-</sup> 18 MeV, □ deutons 18 MeV, ▲ et ◇ alpha 35 MeV, △ alpha 12 MeV <sup>[30]</sup>

La Verne a montré également que  $G(H_2)$  n'était pas affecté par le type de rayonnement dans la radiolyse de l'hexane et du polyéthylène. Par contre, il a observé que pour des valeurs croissantes du TEL,  $G(H_2)$  augmente considérablement dans la radiolyse du benzène et du polystyrène <sup>[12]</sup>.

Foldiak a étudié l'effet du TEL dans la radiolyse du cyclopentène et du cyclohexane <sup>[33]</sup>. Il a montré que les rendements radiolytiques d'hydrogène sont similaires sous irradiation  $\alpha$  et  $\gamma$ .

En conclusion, même s'il existe toujours une controverse quant à l'effet de la nature du rayonnement, il semble que tous les rayonnements ionisants donnent lieu qualitativement à des effets chimiques similaires. D'après les résultats ci-dessus, plus les hydrocarbures sont lourds, plus le rendement d'hydrogène des composés organiques augmente avec le TEL.

Les protons ayant un TEL intermédiaire aux rayonnements  $\alpha$  et  $\gamma$ , le rendement radiolytique d'hydrogène sera lui aussi intermédiaire <sup>[32]</sup>.

### III.1.3. Influence des paramètres expérimentaux

#### III.1.3.1. Débit de dose

L'augmentation du débit de dose conduit en général à une augmentation moyenne des espèces de transition (radicaux et ions) et par conséquent, la probabilité de réactions entre ces espèces augmente aussi <sup>[9]</sup>. Ici encore, les résultats sont souvent contradictoires.

L'irradiation du méthane gazeux par un faisceau d'électrons de 600 keV à 70°C et à pression atmosphérique, a été étudiée selon différents débits de dose <sup>[15]</sup>. La figure 1-6 montre les rendements radiolytiques de l'hydrogène, l'éthane, l'éthylène et de l'acétylène en fonction de la dose pour différentes intensités de courant.

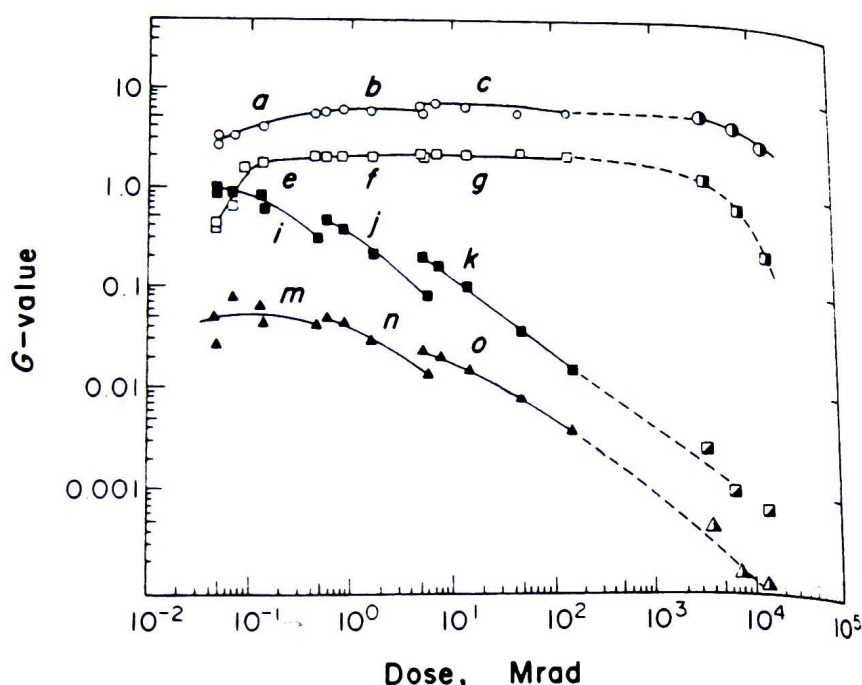


Figure 1-6 : Rendements radiolytiques de l'hydrogène, □ éthane, ■ éthylène et ▲ acétylène en fonction de la dose pour différentes intensités de courant :

(a),(e),(i) et (m) 0,01 mA ; (b),(f),(j) et (n) 0,1 mA ; (c),(g),(k) et (o) 1,0 mA <sup>[15]</sup>

Les valeurs de  $G(H_2)$  pour des intensités de courants différentes sont confondues, cela indique que  $G(H_2)$  est indépendant du débit de dose ; de même pour  $G(C_2H_6)$ . Par contre, les courbes obtenues pour l'éthylène et l'acétylène sont discrètes, ceci indique que des rendements radiolytiques supérieurs sont obtenus lorsque l'irradiation est conduite avec des courants plus importants (pour une même dose). La même discontinuité a été observée pour le propane <sup>[15]</sup>.

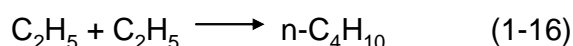
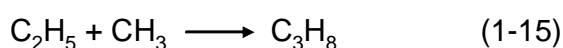
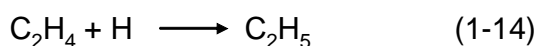
L'influence de l'intensité d'un faisceau d'électrons de 2 MeV produit par un accélérateur du type Van de Graaff a été étudiée lors de la radiolyse du méthane gazeux. Expérimentalement, l'influence de l'intensité est nulle. Dans la radiolyse du méthane, le débit de dose n'a donc pas d'influence sur la production d'hydrogène <sup>[14]</sup>.

### III.1.3.2. Dose

De nombreux auteurs <sup>[13,14,15,17,18,21,27,29]</sup> ont étudié l'influence de la dose sur les rendements radiolytiques des produits formés lors de la radiolyse d'hydrocarbures. Les résultats conduisent tous aux mêmes conclusions. Les rendements de certains produits formés restent inchangés alors que d'autres augmentent ou diminuent avec l'augmentation de la dose. L'explication la plus fréquente est d'attribuer à ces variations des réactions secondaires des produits moléculaires (hydrocarbures insaturés) accumulés pendant l'irradiation.

La figure 1-6 précédente, montre que  $G(H_2)$  est pratiquement indépendant de la dose, sauf pour des doses inférieures à 2 kGy et supérieures à 50 MGy où la valeur du rendement radiolytique décroît graduellement avec la diminution et l'augmentation de la dose respectivement <sup>[15]</sup>. A 300 MGy, 90% du méthane a été consommé et la quantité d'hydrogène formé semble tendre vers une valeur limite de 0,45 mol/L de réactant.

La radiolyse pulsée du méthane <sup>[35]</sup> a été étudiée en fonction du nombre de pulses (c'est-à-dire de la dose). Les rendements de certains produits changent avec le nombre de pulses. Alors que la dose augmente, les produits accumulés comme l'éthylène vont commencer à intercepter les atomes d'hydrogène formés dans le système. La formation de propane et de n-butane se produit selon la séquence :



Le rendement de  $C_2H_4$  diminue quand la dose augmente alors que le rendement de  $C_3H_8$  augmente.

Les rendements radiolytiques sont plus faibles aux fortes doses qu'aux faibles doses lors de la radiolyse de l'éthane gazeux par des  $\gamma$  <sup>[18]</sup>. Ceci illustre probablement l'influence que l'accumulation des produits de radiolyse peut avoir sur les rendements radiolytiques observés.

De même, les rendements en hydrogène et n-butane sont des fonctions linéaires de la dose absorbée uniquement pour des conversions inférieures à 0,01% <sup>[17]</sup>. Le rendement radiolytique de l'éthylène diminue tellement rapidement qu'il est difficile d'obtenir une valeur initiale (figure 1-7).

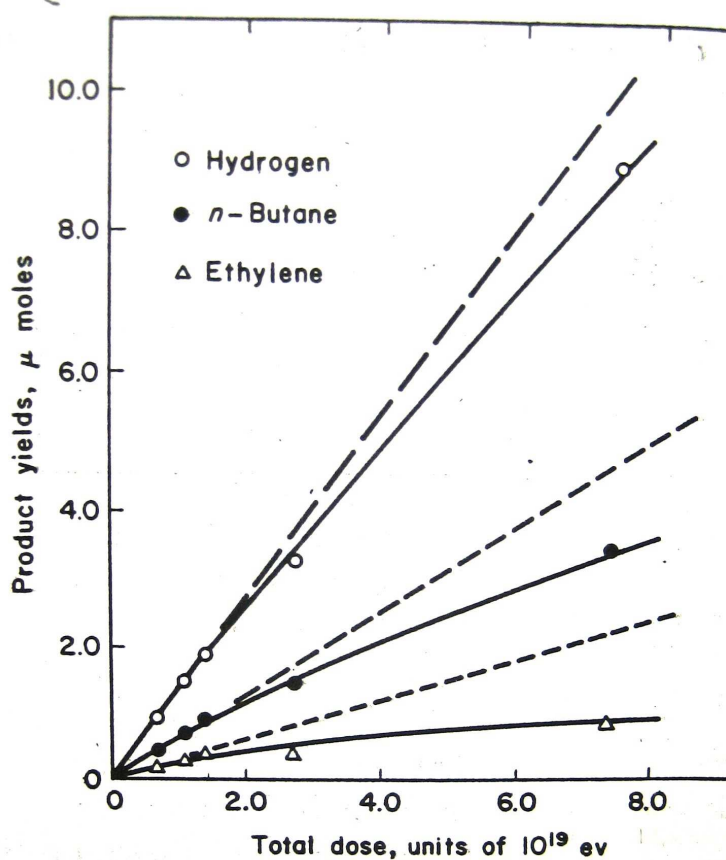


Figure 1-7 : Quantité d'espèces produites en fonction de la dose absorbée par l'éthane <sup>[17]</sup>

L'influence de la dose sur la production d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés et insaturés lors de la radiolyse du n-pentane par des particules alpha <sup>[21]</sup> aboutit également aux mêmes observations. Il a été observé que le rendement d'hydrogène chute rapidement avec l'augmentation du temps d'irradiation et devient finalement constant à environ 60% de sa valeur initiale.

Les mêmes observations ont été obtenues pour la radiolyse des liquides organiques allant du pentane à l'hexadécane, avec des électrons de 800 keV <sup>[29]</sup>. La figure 1-8 montre la variation de  $G(H_2)$  en fonction de la dose lors de l'irradiation de cyclohexane liquide pur par des  $\gamma$  <sup>[27]</sup>.

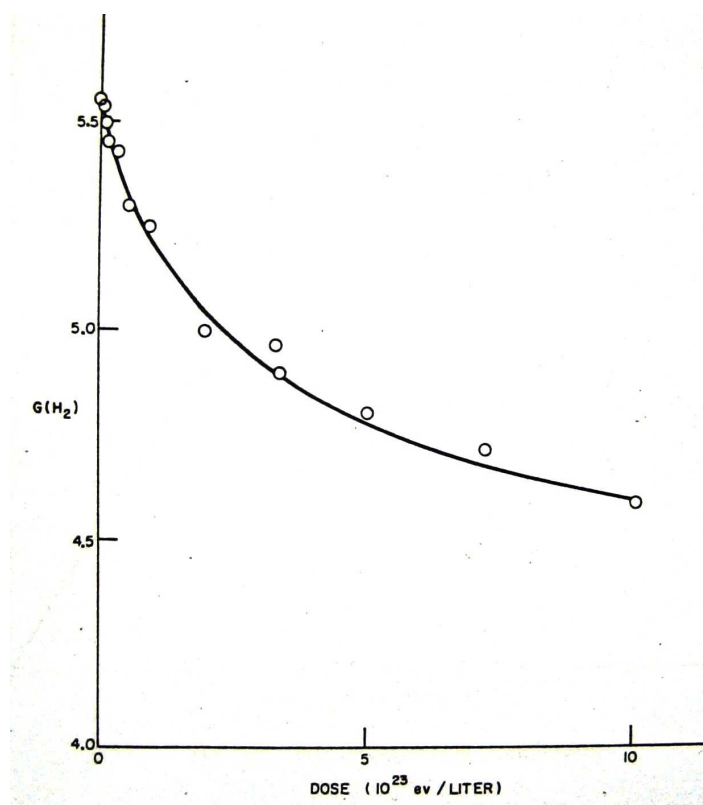


Figure 1-8 : Variation de  $G(H_2)$  en fonction de la dose lors de l'irradiation de cyclohexane liquide pur par des  $\gamma$  <sup>[27]</sup>

### III.1.3.3. Pression

La radiolyse du méthane gazeux par un faisceau d'électrons de 2 MeV a montré qu'aux faibles doses et à 100°C,  $G(H_2)$  ne varie pas pour des pressions comprises entre 3,6 kPa et 2500 kPa. Par contre, pour des pressions plus élevées, de l'ordre de 30 MPa, il y a une baisse très nette de  $G(H_2)$  <sup>[14]</sup>.

L'irradiation d'éthane sous différentes pressions par des  $\gamma$  <sup>[17]</sup> a montré que l'hydrogène et le butane sont les produits les plus significativement affectés par la variation de la densité dans le domaine de 0,001 g/cm<sup>3</sup> (Patm) à 0,30 g/cm<sup>3</sup> (30 MPa).  $G(H_2)$  diminue de 8,3 à faible densité jusqu'à un plateau de 6,6 à 0,25 g/cm<sup>3</sup>.  $G(n-C_4H_{10})$  augmente comparativement rapidement de 2,5 (à 0,001 g/cm<sup>3</sup>) à un plateau de 3,8 (à 0,075 g/cm<sup>3</sup>). Cette augmentation a été attribuée à une augmentation de la production des radicaux éthyloxy. La recombinaison de ceux-ci est presque exclusivement responsable de la production de butane à toutes les densités. En ce qui concerne l'hydrogène, la diminution de  $G(H_2)$  quand la densité augmente est attribuée à une diminution du rendement radiolytique en atomes thermiques d'hydrogène H.

Lors de la radiolyse du pentane par des particules  $\alpha$  <sup>[22]</sup>,  $G(H_2)$  diminue lorsque la pression diminue pour des pressions inférieures à 50 kPa (figure 1-9). S. Lukac a observé le même phénomène dans la radiolyse du n-pentane par des électrons et des  $\gamma$  <sup>[23]</sup>.

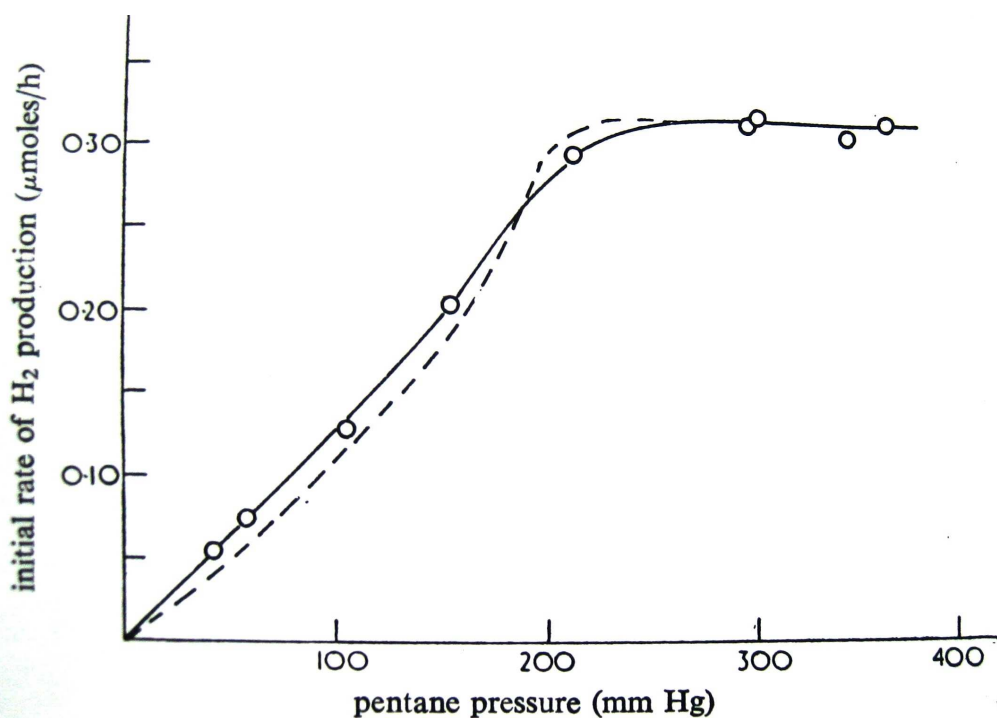


Figure 1-9 : Taux de production d'hydrogène dans la radiolyse du n-pentane en fonction de la pression de n-pentane <sup>[21]</sup>

#### III.1.3.4. Influence de la présence d'intercepteurs

L'ajout de faibles quantités d'additifs, aussi appelés intercepteurs (tableau 1-5), est une méthode très répandue pour déterminer les mécanismes de formation des produits de radiolyse. Les rendements de certains produits diminuent, d'autres augmentent ou restent inchangés en présence de telles substances, et de nouveaux composés apparaissent parmi les produits formés, résultant du processus d'interception.

Intercepteurs d'électrons	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> Br
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br
	N <sub>2</sub> O, SF <sub>6</sub> , CCl <sub>4</sub>
Intercepteurs d'ions positifs	Cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	NH <sub>3</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Intercepteurs de radicaux	O <sub>2</sub> , NO, I <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

Tableau 1-5 : Exemple de quelques intercepteurs <sup>[9]</sup>



La radiolyse du propane en phase liquide et gazeuse a été étudiée en présence d'un intercepteur de radicaux  $C_2H_4$  et d'intercepteurs d'électrons comme  $N_2O$  et  $SF_6$  [36]. Les variations des rendements radiolytiques des produits formés sont similaires. La figure 1-10 indique les variations de  $G(H_2)$  en fonction de la concentration en additif.

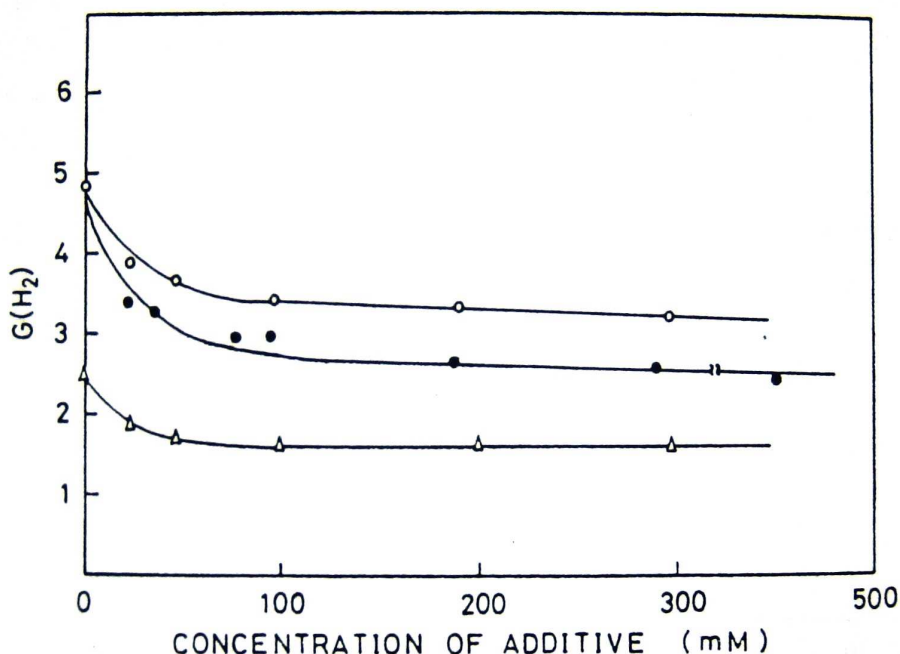
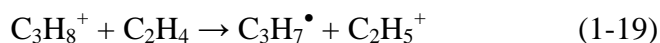
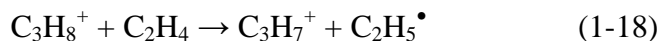
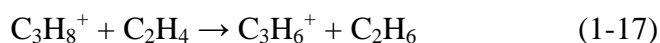


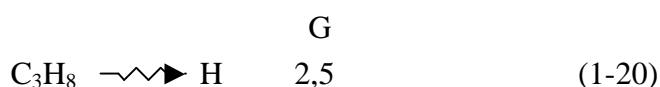
Figure 1-10 : Evolution de  $G(H_2)$  en fonction la concentration d'additif lors de la radiolyse  $\gamma$  du propane liquide, ○ mélange  $C_3H_8-C_2H_4$ , ● mélange  $C_3H_8-SF_6$ , Δ mélange  $C_3H_8-0,4M SF_6-C_2H_4$  [36]

L'effet de l'éthylène sur  $G(H_2)$  dans la radiolyse des hydrocarbures en phase liquide ou gazeuse a souvent été expliquée par l'interception des atomes thermiques d'hydrogène H, cependant des réactions ion-molécule ont été mises en évidence par spectrométrie de masse :

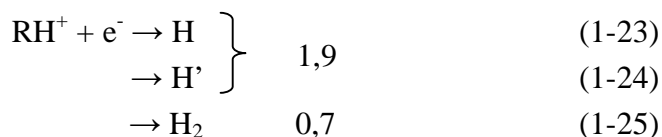


A l'aide des expériences conduites en présence d'intercepteurs, Fujisaki a proposé les processus suivants de formation d'hydrogène lors de la radiolyse du propane gazeux [36] :

- depuis l'excitation et l'ionisation directe :



- depuis la neutralisation des molécules :



$\text{RH}^+$  représente l'ion parent  $\text{C}_3\text{H}_8^+$  et H, H' et  $\text{H}_2$  sont respectivement un atome thermique d'hydrogène, un atome « chaud » d'hydrogène (atome dont la vitesse est supérieure à la vitesse d'équilibre), une molécule d'hydrogène.

### III.1.4. Conclusion

♦ L'irradiation d'un composé organique  $\text{RH}_2$  produit dans la matière des molécules excitées  $\text{RH}_2^*$ , des ions  $\text{RH}_2^+$  et des électrons énergétiques  $\text{e}^-$ . Ces espèces instables se dissocient en formant principalement des radicaux. Ceux-ci interagissent entre eux et forment des espèces moléculaires. Cette étape se situe  $10^{-12}$  à  $10^{-5}$  seconde après l'arrivée du rayonnement ionisant.

♦ Tous les rayonnements ionisants donnent lieu qualitativement à des effets chimiques similaires. L'accroissement du TEL augmente la probabilité de réaction de recombinaison entre deux atomes d'hydrogène.

Le rendement d'hydrogène des composés organiques les plus lourds est accru sous rayonnement alpha. En revanche, la formation des polymères est réduite puisque les recombinaisons sont favorisées. Les rendements radiolytiques des produits formés lors de la radiolyse des hydrocarbures légers  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$  ne sont pratiquement pas affectés par la nature du rayonnement.

♦ Dans la radiolyse du méthane, le débit de dose n'a pas d'influence sur la production d'hydrogène. Le même résultat a été obtenu pour le propane.

♦ La formation d'hydrogène et d'hydrocarbures est proportionnelle à la dose. Cependant, lorsque la dose d'irradiation augmente fortement, on note un écart à cette linéarité qui se traduit par une diminution des rendements radiolytiques des produits formés. L'explication la plus fréquente est d'attribuer ces variations à des réactions secondaires des produits moléculaires (hydrocarbures insaturés) accumulés pendant l'irradiation.

♦ Il existe un domaine de pression où les rendements radiolytiques des produits formés ne sont pas modifiés : pour le méthane gazeux irradié par un faisceau d'électrons de 2 MeV,  $G(\text{H}_2)$  ne varie pas pour des pressions comprises entre 3,6 kPa et 2500 kPa. Par contre, pour des pressions plus élevées, de l'ordre de 30 MPa, il y a une baisse très nette de  $G(\text{H}_2)$  <sup>[14]</sup>. Dans nos conditions de pression de propane (350 et 1000 hPa), les rendements radiolytiques d'hydrogène devraient rester constants.

♦ La présence d'additifs peut faire considérablement varier les rendements radiolytiques des produits formés. Les alcènes sont des intercepteurs de radicaux ce qui provoque une chute de certains rendements radiolytiques, notamment celui de l'hydrogène H<sub>2</sub>.

## III.2. Résultats expérimentaux

D'après la partie bibliographique, il est indispensable d'étudier les conséquences de la variation de certains paramètres d'irradiation sur les rendements radiolytiques des produits formés. Dans ce paragraphe, l'influence de la dose, de la pression et de la présence d'un alcène sur ces rendements est décrite.

### III.2.1. Influence de la dose

Dans les expériences en présence d'hydroxosulfure de cobalt, la dose d'irradiation est variable (afin de modifier la pression partielle d'hydrogène produit d'une part et d'irradier le solide d'autre part). Il est donc nécessaire de connaître les effets de la variation de la dose sur l'hydrocarbure irradié, et en particulier sur les rendements radiolytiques d'hydrogène.

Les expériences suivantes ont été réalisées avec un faisceau de protons d'énergie initiale de 3 MeV. Après traversée de la fenêtre, les protons ont une énergie de 2,55 MeV.

Une intensité de faisceau constante de 10 nA et une pression de propane d'environ 1000 hPa ont été utilisées. En faisant varier la durée des irradiations, la dose reçue par le propane est modifiée (domaine étudié : de 0,46 à 2,30 MGy).

A cette pression, le faisceau de protons est entièrement arrêté dans le propane puisque le parcours des protons vaut 49 mm (la longueur totale de la cellule est de 105 mm).

Après irradiation, l'analyse du gaz par CPG donne les chromatogrammes suivants (figure 1-11 et figure 1-12), obtenus respectivement sur les voies A et B.

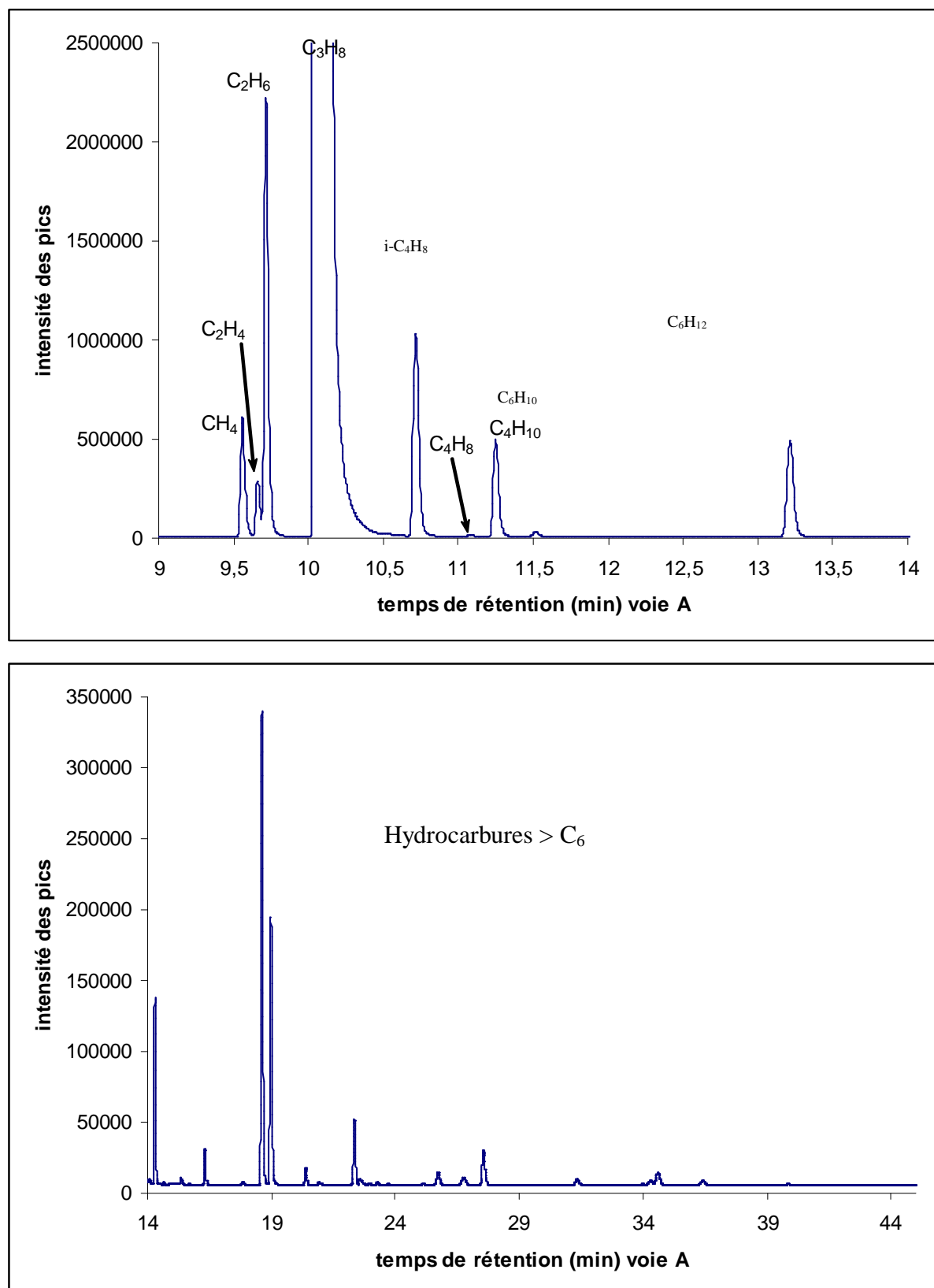


Figure 1-11 : Chromatogramme obtenu voie A (hydrocarbures formés lors de l'irradiation du propane)

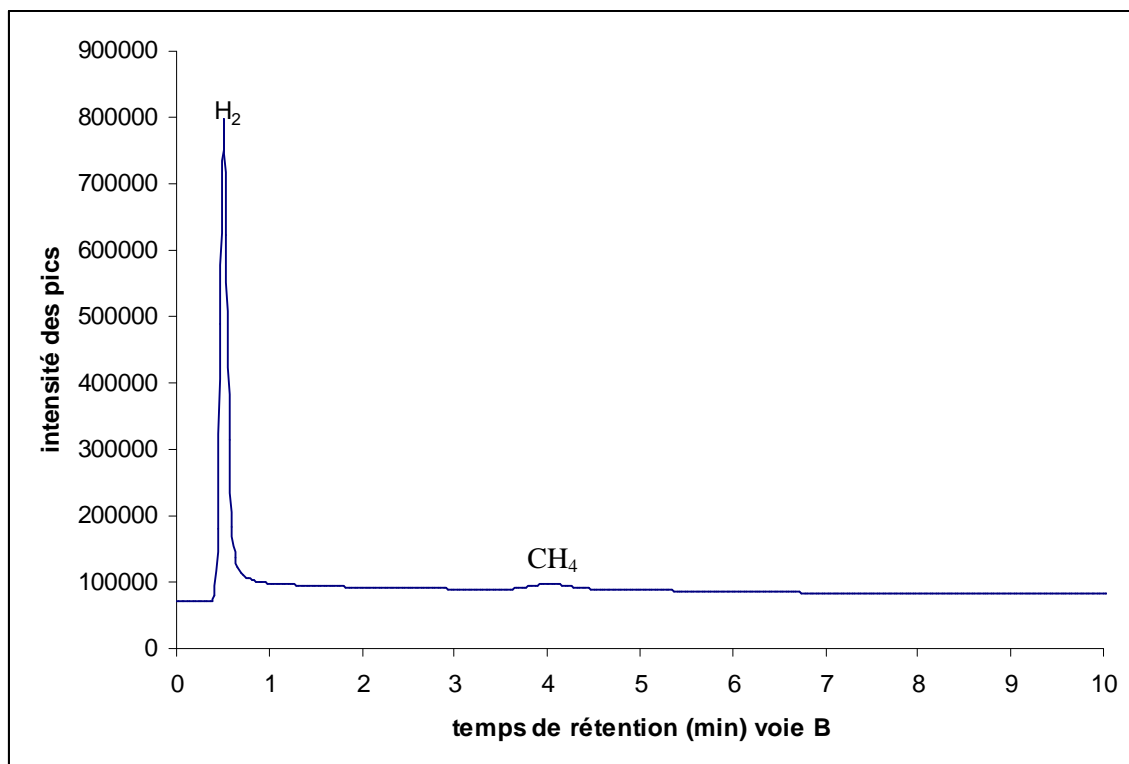


Figure 1-12 : Chromatogramme obtenu voie B (hydrogène formé lors de l'irradiation du propane)

Sur le chromatogramme obtenu voie A, on constate qu'il y a beaucoup d'hydrocarbures formés à partir de la radiolyse du propane : méthane, éthane, éthylène, isobutane, butane, butène ...

Sur la voie B, on observe uniquement un pic dû à l'hydrogène : il n'y a pas de pic d'oxygène ( $t_R = 1,08$  min) ni d'azote ( $t_R = 2,52$  min). Notre système est donc bien étanche à l'air.

Le tableau 1-6 suivant résume les conditions et les résultats de quelques irradiations.

Dose (MGy)	G(H <sub>2</sub> )	G(CH <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
0,46	3,68	1,04	0,51	1,82
0,62	3,82	1,04	0,39	1,75
0,62	3,73	1,09	0,62	1,77
0,62	3,77	1,06	0,59	1,74
0,62	3,62	0,83	0,38	1,45
0,75	3,64	1,05	0,42	1,79
0,83	3,59	1,03	0,38	1,72
1,14	3,12	0,92	0,47	1,64
2,3	2,86	0,88	0,22	1,56
<b>moyenne</b>	<b>3,54</b>	<b>0,99</b>	<b>0,44</b>	<b>1,69</b>

Tableau 1-6 : Rendements radiolytiques de produits formés en fonction de la dose (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)

Le rendement radiolytique  $G(H_2)$  moyen est égal à  $3,5 \pm 0,1$  : en traçant le nombre de mole d'hydrogène et d'hydrocarbures formés en fonction de la dose reçue par le propane, on obtient une droite pour des doses inférieures à environ 1 MGy (figure 1-13).

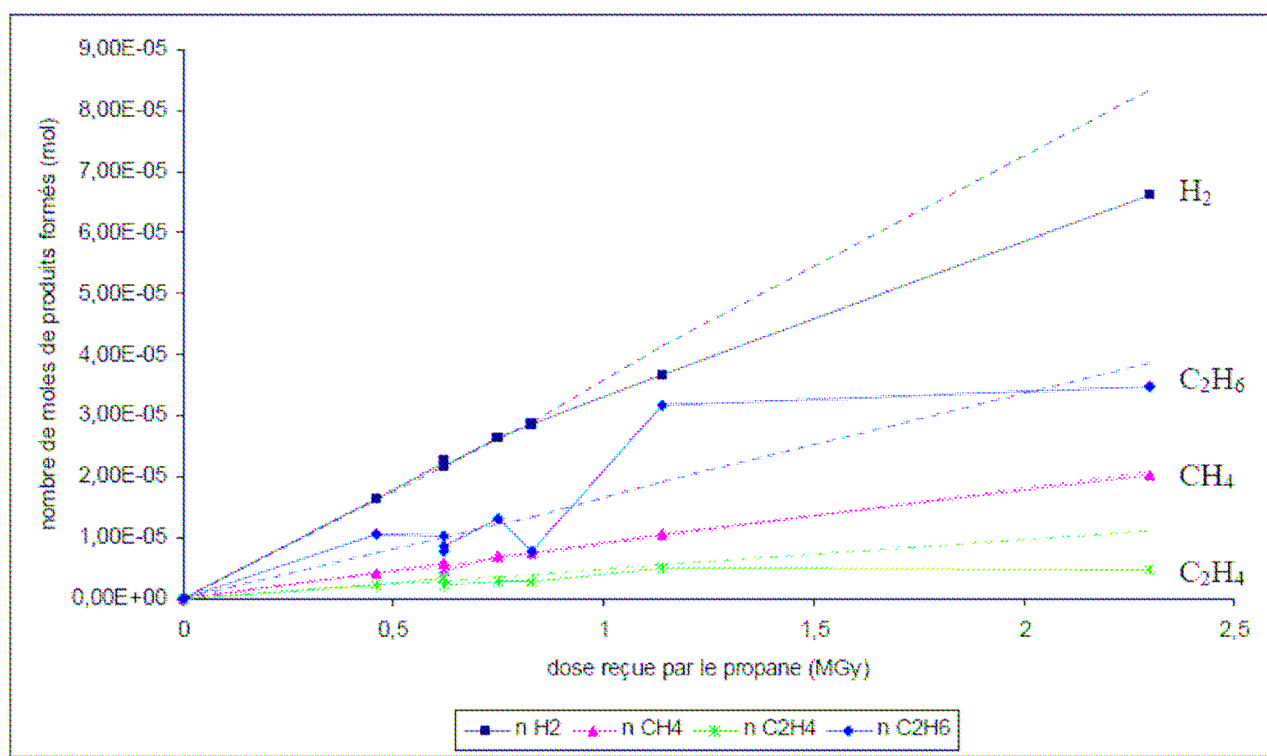


Figure 1-13 : Production d'hydrogène et d'hydrocarbures en fonction de la dose reçue par le propane.

La quantité d'hydrogène formé semble proportionnelle à la dose, pour des valeurs inférieures à 1 MGy. Au delà de cette valeur, la quantité des produits formés tend à diminuer (surtout l'hydrogène et l'éthylène) quand la dose augmente.

Cette tendance est confirmée par la figure 1-14, qui montre la variation des rendements radiolytiques des produits formés en fonction de la dose reçue par le propane.

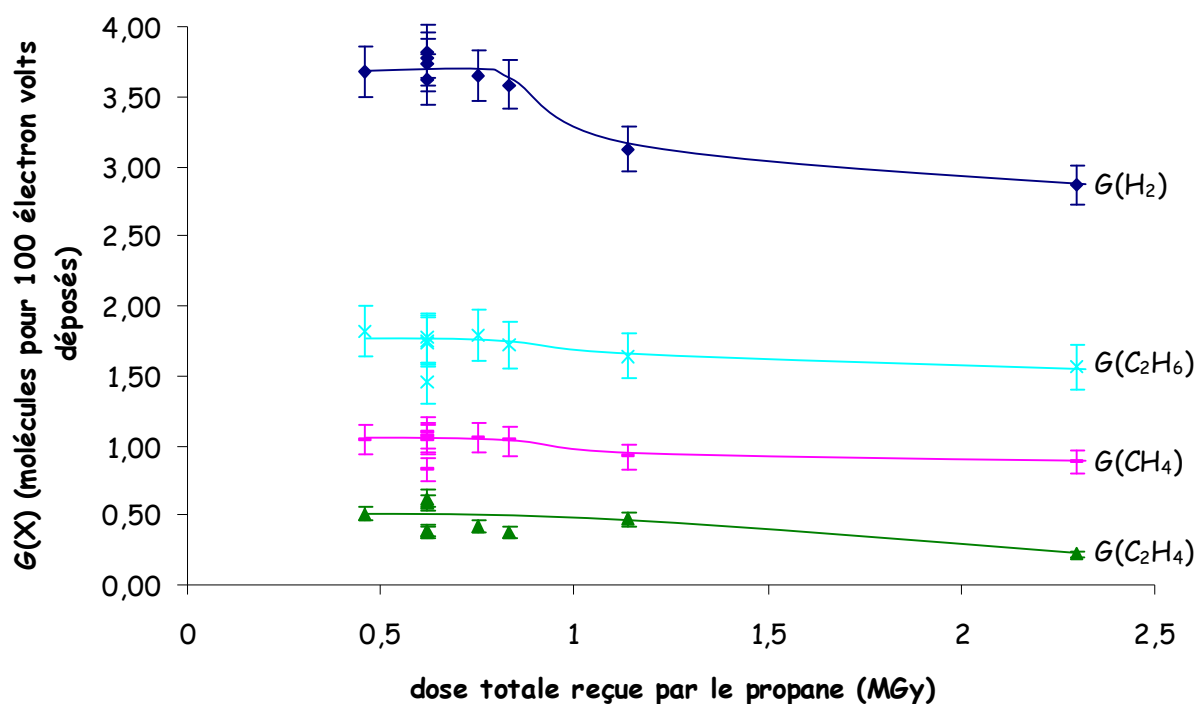


Figure 1-14 : Variation de G(H<sub>2</sub>) en fonction de la dose reçue par le propane

Tous les rendements radiolytiques diminuent pour des doses supérieures à 1 MGy. La diminution de G(H<sub>2</sub>) quand la dose augmente pourrait provenir du fait que la consommation du propane n'est pas forcément négligeable pour des doses plus élevées comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe III.1.3.2.

Si on considère que la somme des rendements radiolytiques de tous les produits formés lors de l'irradiation du propane vaut 10, c'est-à-dire  $G(-C_3H_8) = 10$ , on calcule qu'à la fin d'une irradiation de 2,3 MGy,  $2 \cdot 10^{-4}$  mole de propane seraient consommées soit 10% de la quantité de propane initial.

On peut donc conclure que plus la dose d'irradiation augmente, plus le propane est consommé et plus l'écart sur les mesures augmente.

D'après l'étude bibliographique, les hypothèses avancées par les différents auteurs pour expliquer ce phénomène vont toutes dans le même sens : l'explication la plus fréquente est d'attribuer ces variations à des réactions secondaires des produits moléculaires (hydrocarbures insaturés) accumulés pendant l'irradiation.

En effet, par exemple, dans la radiolyse pulsée du méthane, Rebbert a observé que les rendements de certains produits étaient modifiés avec le nombre de pulses <sup>[35]</sup>. Alors que la dose augmente, les produits accumulés comme l'éthylène vont commencer à intercepter les atomes d'hydrogène formés dans le système.

La formation de propane et de n-butane se produit selon les équations (1-14 à 1-16). Le rendement de  $C_2H_4$  diminue quand la dose augmente alors que les rendements de  $C_3H_8$  et  $n-C_4H_{10}$  augmentent <sup>[35]</sup>.

Le même phénomène de diminution de  $G(H_2)$  aux fortes doses lorsque le butane est irradié par un faisceau de protons a également été observé.

### III.2.2. Influence de la pression

L'effet de la pression de propane sur les rendements radiolytiques des produits formés a été étudié, puisque les expériences en présence de l'hydroxosulfure de cobalt ont été effectuées à diverses pressions de propane selon l'irradiation ou non du solide.

Le tableau 1-7 résume les irradiations réalisées à une dose de 0,6 MGy pour des pressions initiales variant de 400 à 1000 hPa.

Pression de propane (hPa)	$G(H_2)$	$G(CH_4)$	$G(C_2H_4)$	$G(C_2H_6)$
1008	3,82	1,04	0,39	1,75
1007	3,73	1,09	0,62	1,77
1006	3,77	1,06	0,59	1,74
1007	3,62	0,83	0,38	1,45
719	3,75	1,11	0,56	1,83
555	3,73	1,10	0,55	1,82
477	3,60	0,96	0,54	1,58
476	3,76	0,82	0,48	1,38
476	3,81	0,89	0,50	1,50
456	3,66	0,96	0,55	1,61
<b>moyenne</b>	<b>3,73</b>	<b>0,99</b>	<b>0,52</b>	<b>1,64</b>
437	3,64	0,95	0,56	1,63
420	3,52	0,92	0,48	1,55
409	2,98	0,81	0,48	1,35

**Tableau 1-7 : Rendements radiolytiques des produits formés en fonction de la pression initiale de propane (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)**

Pour des pressions comprises entre 450 et 1000 hPa les rendements radiolytiques sont relativement constants, compte tenu de l'incertitude expérimentale. Par contre, pour des pressions initiales de propane inférieures à 450 hPa, les rendements radiolytiques de tous les produits chutent. Cet effet est visible sur la figure 1-15.



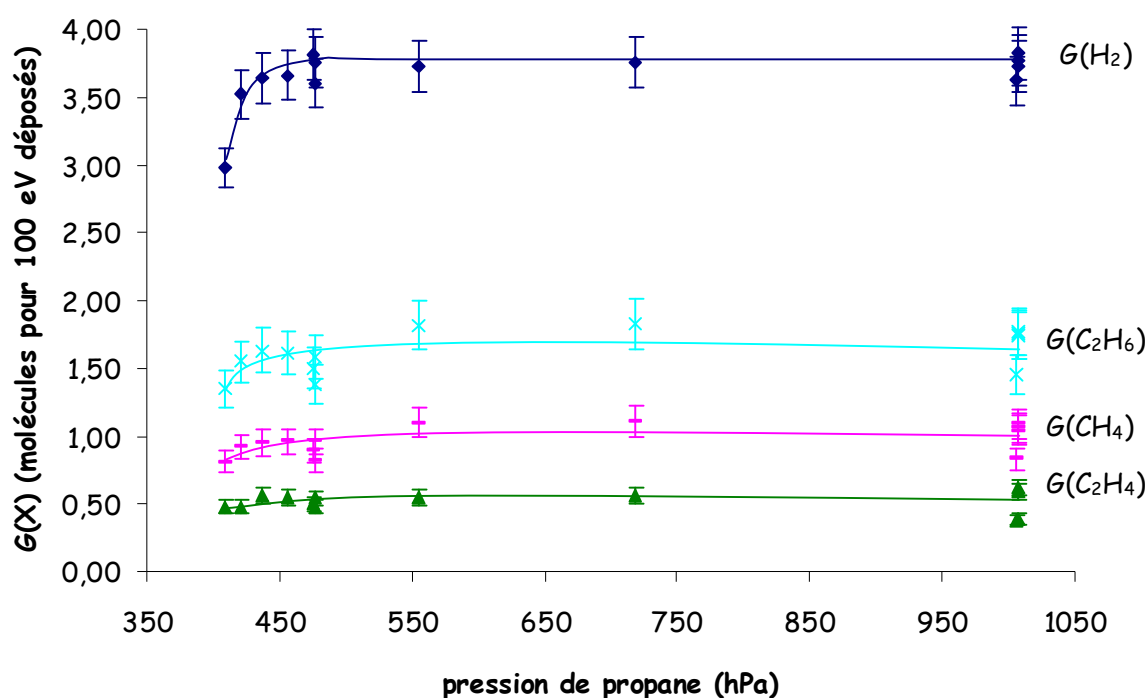


Figure 1-15 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés en fonction de la pression initiale de propane

La chute des rendements radiolytiques observée est due au fait qu'une partie des protons ne s'arrêtent plus dans le propane mais dans les parois en inox de la cellule, la dose reçue par le propane n'est plus de 0,6 MGy. En effet, pour des pressions inférieures à 450 hPa de propane, le parcours des protons devient supérieur à la longueur totale de la cellule d'irradiation (105 mm).

La pression initiale n'a également pas d'influence sur les rendements radiolytiques des produits formés lorsque les irradiations sont effectuées avec du butane pour des pressions comprises entre 350 et 1000 hPa.

### III.2.3. Irradiation de mélanges d'hydrocarbures saturés-insaturés

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'hydroxosulfure de cobalt agirait comme un catalyseur d'une réaction d'hydrogénation, des expériences en présence d'hydrocarbures insaturés ont été réalisées.

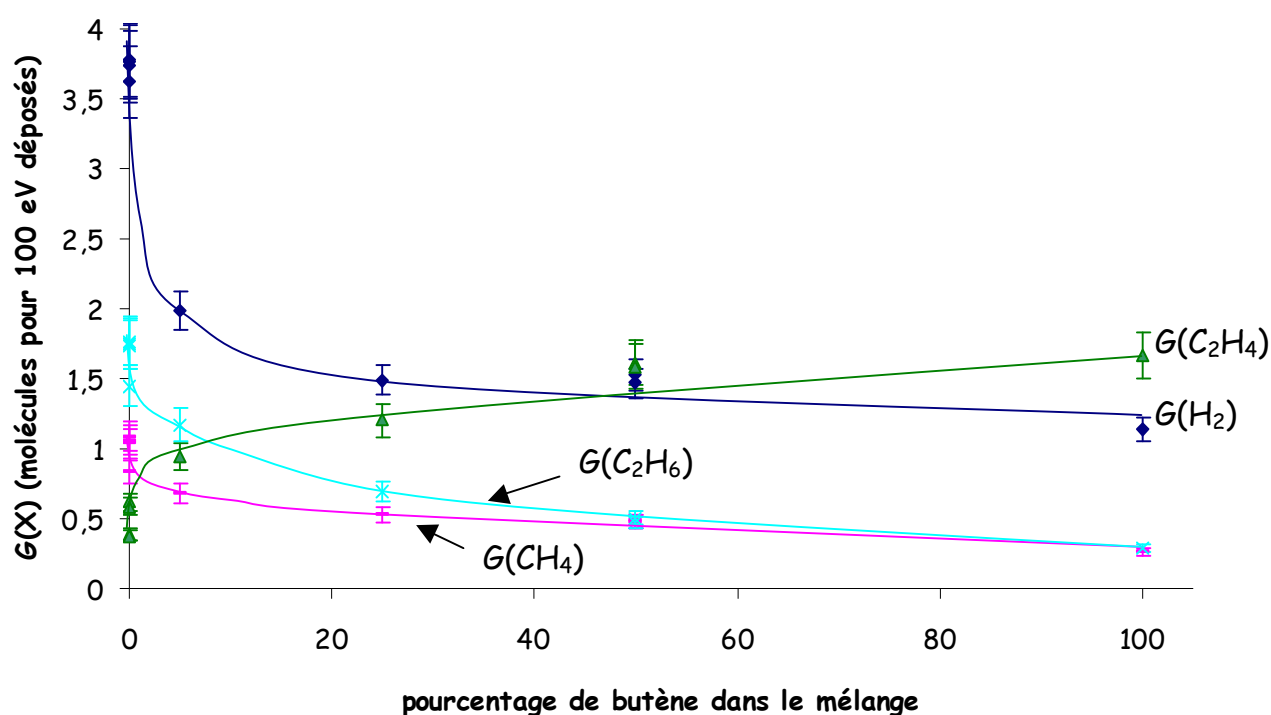
Il est donc important d'étudier l'effet de l'ajout de différentes quantités de butène dans le propane sur l'évolution des rendements radiolytiques des produits formés.

Dans les expériences suivantes, le rapport des pressions de propane et de butène a été modifié pour une dose de 0,6 MGy et une pression totale de 1000 hPa à l'intérieur de la cellule (tableau 1-8).

Proportions propane/butène	% butène	G(H <sub>2</sub> )	G(CH <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	G(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
100/0	0	3,78	1,04	0,39	1,75
100/0	0	3,73	1,09	0,62	1,77
100/0	0	3,77	1,06	0,59	1,74
100/0	0	3,62	0,83	0,38	1,45
95/5	5	1,99	0,68	0,94	1,17
75/25	25	1,49	0,53	1,20	0,70
50/50	50	1,64	0,48	1,64	0,51
50/50	50	1,56	0,48	1,58	0,47
0/100	100	1,14	0,26	1,67	0,29

**Tableau 1-8 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés en fonction des proportions du mélange propane/butène (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)**

Les rendements radiolytiques des produits formés ont été tracés en fonction du pourcentage de butène contenu dans le mélange, sur la figure 1-16.



**Figure 1-16 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés lors de l'irradiation d'un mélange d'hydrocarbures**

Les rendements d'hydrogène, de méthane et d'éthane diminuent de façon très brutale dès que 5% de butène sont ajoutés au propane alors qu'à l'inverse le rendement de l'éthylène augmente très fortement. Toutefois, il semble qu'au-delà de 50% de butène dans le mélange, les rendements radiolytiques des produits indiqués sur la figure 1-16 ne varient plus beaucoup et tendent vers des valeurs plateaux qui sont les valeurs des rendements radiolytiques du butène pur.

En fait, le butène agit comme un intercepteur de radicaux libres (comme l'éthylène, tableau 1-5). Dans la radiolyse du butène pur, on observe que  $G(C_2H_4) = 1,7$  et que ce rendement est supérieur à celui de l'hydrogène. En plus du butène, l'éthylène va agir comme intercepteur d'hydrogène. Finalement, plus le mélange propane/butène est riche en butène, plus la quantité d'éthylène formée augmente, ainsi que celle d'autres produits insaturés, ce qui explique la chute brutale du  $G(H_2)$ .

On peut proposer que les réactions suivantes se produisent :



#### IV. En résumé

❖ Lors de l'irradiation du propane (et du butane) par des protons de 3,0 MeV, nous avons observé que la formation d'hydrogène et d'hydrocarbures est proportionnelle à la dose. Cependant, lorsque la dose d'irradiation augmente fortement, on note un écart à cette linéarité qui se traduit par une diminution des rendements radiolytiques des produits formés.

Ces variations sont probablement dues à des réactions secondaires des produits moléculaires (hydrocarbures insaturés) accumulés pendant l'irradiation.

Ces observations expérimentales sont en accord avec les résultats de la littérature <sup>[13-15,17,18,22,28,30]</sup>.

❖ Dans les conditions expérimentales de pressions de propane (entre 450 et 1000 hPa), les rendements radiolytiques des produits formés sont constants.

Ceci est en accord avec la bibliographie <sup>[14,17,22,24]</sup> : il existe un domaine de pression où les rendements radiolytiques des produits formés ne sont pas modifiés (pour le méthane gazeux irradié par un faisceau d'électrons de 2 MeV,  $G(H_2)$  ne varie pas pour des pressions comprises entre 3,6 kPa et 2500 kPa. Par contre, pour des pressions plus élevées, de l'ordre de 30 MPa, il y a une baisse très nette de  $G(H_2)$ ).

❖ La présence de butène lors de la radiolyse du propane provoque une forte diminution des rendements radiolytiques d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés et une augmentation de ceux des alcènes. Les alcènes interceptent les radicaux formés comme par exemple  $H^\bullet$ , ce qui entraîne une diminution de  $G(H_2)$  et de  $G(\text{alcanes})$ . Ce phénomène a également été largement étudié et observé par de nombreux auteurs <sup>[9,37]</sup>.

**Les résultats expérimentaux et bibliographiques sont concordants. le bon fonctionnement de la voie de faisceau extrait peut donc être validé.**





## Chapitre 2 : Caractérisation du solide de l'étude

Le solide que nous avons étudié est un hydroxosulfure de cobalt  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  dont la synthèse a été définie par l'équipe de l'IRC <sup>[4,5]</sup>. Ce chapitre est consacré tout d'abord à la présentation des données bibliographiques relatives aux sulfures à base de cobalt. Dans un second temps, les caractérisations du solide entreprises dans le but de mieux préciser la morphologie, la structure et la texture de l'hydroxosulfure de cobalt  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  seront exposées.

### I. Bibliographie

#### I.1. Généralités sur le cobalt

Il existe une multitude de composés à base de cobalt mais ceux qui vont nous intéresser sont les sulfures, les oxydes (et hydroxydes) et les sulfates de cobalt.

Le cobalt, numéro atomique 27, fait partie des métaux de transition et sa configuration électronique s'écrit  $3d^7 4s^2$ . Les degrés d'oxydation fondamentaux du cobalt sont +II et +III <sup>[37]</sup>. Les sels simples de cobalt ne sont vraiment stables que lorsque le cobalt est divalent, ceux de cobalt trivalent sont rares et très instables.

#### I.2. Les sulfures de cobalt

##### I.2.1. Préparation de CoS

Il existe deux modes de préparation de CoS (jaipurite) : la voie sèche et la voie humide. L'hydroxosulfure de cobalt étudié dans le cadre de cette thèse étant synthétisé par voie humide, cette méthode de synthèse va être décrite uniquement.

Le plus souvent, le sulfure de cobalt est préparé par précipitation d'un sel de cobalt bivalent par l'hydrogène sulfuré ou par un sulfure alcalin <sup>[37]</sup>. La précipitation par l'hydrogène sulfuré a lieu lorsque le pH de la solution est au moins égal à 4,5.

En réalité, cette précipitation donne très rarement un produit pur. Lorsque le précipité (par un sulfure alcalin) se forme en présence d'air, il y a oxydation partielle de celui-ci sous forme d'un composé que Middleton <sup>[38]</sup> a formulé  $\text{Co}(\text{SOH})_2$ . Après plusieurs jours, ce sulfure humide (séché uniquement sous azote, à température ambiante) s'oxyde partiellement en sulfate. Le composé  $\text{Co}(\text{SOH})_2$  séché entre 110 et 150°C est presque oxydé complètement en sulfate après exposition à l'air, à température ambiante pendant deux ans.

Le tableau 2-1 indique les valeurs de x, y et z, correspondant à la formule empirique  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , obtenues pour les solides séchés (synthétisés en présence d'air).

x (soufre)	y (oxygène)	z (hydrogène)
1,35	1,62	1,61
1,28	1,59	1,18
1,15	2,10	1,37
1,39	2,22	1,70
1,28	2,95	2,36

**Tableau 2-1 : Analyses chimiques du précipité de sulfure de cobalt sec obtenu lors du mélange de  $\text{CoCl}_2$  avec  $\text{Na}_2\text{S}$  <sup>[38]</sup>**

Dans tous les cas, la proportion de soufre est considérablement plus importante que celle requise pour  $\text{CoS}$ . La proportion d'oxygène est toujours supérieure à celle du soufre ; la proportion d'hydrogène, quant à elle, est intermédiaire entre celles du soufre et de l'oxygène. La présence d'hydrogène est probablement due à la combinaison d'eau, ou de radicaux hydroxydes ou hydrosulfures <sup>[38]</sup>.

En résumé, les résultats de Middleton sont les suivants :

- en absence d'air,  $\text{Co}(\text{SH})_2$  se forme selon la réaction :



- $\text{Co}(\text{SH})_2$  séché sous azote forme  $\text{CoS}$ ,
- en présence d'air, des additions variables d'oxygènes à la place des atomes de soufre ont

lieu, c'est-à-dire :  $\text{Co} \left( \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \text{S} \\ \searrow \text{H} \end{array} \right)_2$ , accompagné d'un réarrangement intramoléculaire,

- le séchage des sulfures oxygénés aboutit à une élimination partielle de sulfure d'hydrogène et d'eau, et il peut se produire davantage d'oxygénation.

Selon Dönges <sup>[39]</sup>, lors de la réaction d'un sel de cobalt avec du sulfure de sodium, il se forme un

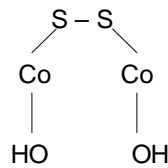
précipité qui réagit avec l'oxygène de l'air de manière à aboutir au sulfure de  $\text{Co}(\text{III})$  basique :  $\text{Co} \begin{array}{c} \nearrow \text{OH} \\ = \text{S} \end{array}$   
 L'absorption d'oxygène est d'ailleurs facilitée par un pH alcalin. Le précipité obtenu de formule  $\text{CoS}(\text{OH})$  a une structure amorphe aux rayons X <sup>[40]</sup>. Ces produits chauffés dégagent  $\text{SO}_2$  et de la vapeur d'eau <sup>[37]</sup>.

D'après Jellinek <sup>[41]</sup>, les sulfures de fer, cobalt ou nickel obtenus par précipitation en solution aqueuse sont souvent des formes instables thermodynamiquement. Le précipité « frais » contient des proportions considérables d'eau. Dans l'air, ce précipité est oxydé pour donner un mélange de disulfure  $\text{CoS}_2$ , d'hydroxyde et de sulfate de cobalt en proportions variables. Le précipité primaire obtenu à partir des solutions de  $\text{Co}^{2+}$ , aussi appelé «  $\alpha\text{-CoS}$  », a la composition  $\text{Co}(\text{SH},\text{OH})_2$ . La quantité d'ions  $\text{OH}^-$  dépend du pH de la solution. Le produit obtenu est mal cristallisé et amorphe

par diffraction des rayons X. Après quelques temps, un mélange, nommé «  $\beta$ -CoS », de  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  et de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se forme.

Le précipité formé à partir de sulfure d'hydrogène en présence d'un sel de cobalt donne un mélange de sulfures  $\text{Co}_9\text{S}_8$  cubique et CoS hexagonal <sup>[37]</sup>.

Les études les plus récentes utilisant le sulfure de cobalt synthétisé par voie humide ont été réalisées par l'équipe de S. Camaro <sup>[3]</sup> et par C. Loussot <sup>[4]</sup>. Le composé obtenu séché sous azote correspond à la formule  $\text{CoS}(\text{OH})$ . Selon S. Camaro <sup>[3]</sup>, le risque d'oxydation du produit sous air est d'autant plus faible que la température de séchage est basse (environ  $70^\circ\text{C}$ ), ce qui peut induire une durée de séchage assez longue. Selon C. Loussot <sup>[4]</sup>, ce solide possède des ponts dissulfures et pourrait formellement être décrit de la façon suivante :



### I.2.2. Propriétés physiques

CoS cristallise dans le système hexagonal, type  $B_8$  (NiAs). Les paramètres de maille sont :  $a = 3,37 \text{ \AA}$  et  $c = 5,14 \text{ \AA}$ . En réalité ce composé n'est pas stœchiométrique, ce qui entraîne une légère variation des paramètres  $a$  et  $c$ . Il y a toujours un léger défaut de cobalt ( $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ ) <sup>[37]</sup>.

$\text{CoS}_2$  a une structure cubique analogue à celle de la pyrite, de paramètre de maille  $a = 5,53 \text{ \AA}$  <sup>[42,43]</sup>.

La structure cristalline de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  correspond à la pentlandite, structure cubique dont le paramètre de maille vaut  $9,95 \text{ \AA}$  <sup>[44]</sup>.

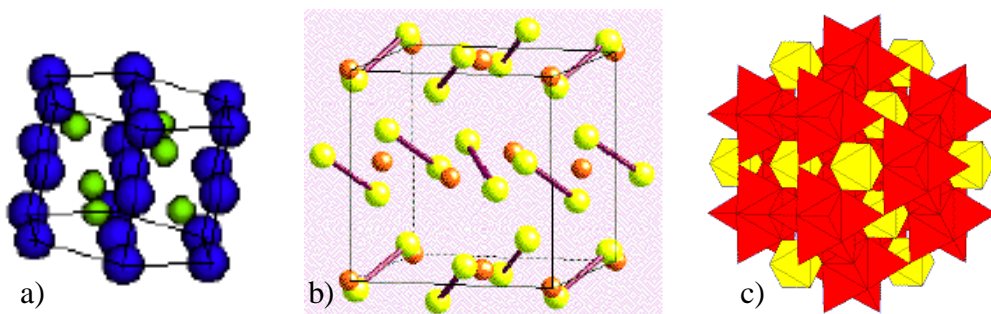


Figure 2-1 : Structures a) de NiAs (CoS), b) de la pyrite ( $\text{CoS}_2$ ) et c) de la pentlandite ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ )

### I.3. Conclusion

Le sulfure de cobalt est préparé par précipitation d'un sel de cobalt bivalent par le sulfure d'hydrogène ou par un sulfure alcalin. Cette précipitation donne très rarement un produit pur.



Lorsque le précipité (par un sulfure alcalin) est formé en présence d'air, il y a oxydation partielle de celui-ci, le précipité correspond en réalité à l'hydroxosulfure de cobalt. Le tableau 2-2 rassemble les formulations de divers auteurs concernant le précipité obtenu par voie humide en présence d'air.

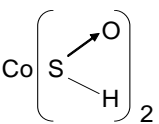
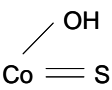
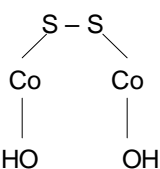
	Middleton <sup>[38]</sup>	Dönges <sup>[39]</sup>	Jellinek <sup>[41]</sup>	S. Camaro <sup>[3]</sup>	C. Loussot <sup>[4]</sup>
Formule brute	Co(SOH) <sub>2</sub>	CoS(OH)	Co(SH,OH) <sub>2</sub>	CoS(OH)	CoSOH
Motif retenu / remarques			la quantité d'ions OH <sup>-</sup> dépend du pH de la solution	-	

Tableau 2-2 : Formulations du précipité obtenu en présence d'air selon divers auteurs

Après plusieurs jours, ce sulfure humide (séché sous azote à température ambiante) s'oxyde partiellement en sulfate. Le sulfure sec (séché entre 110 et 150°C) est presque totalement oxydé en sulfate après exposition à l'air, à température ambiante pendant 2 ans <sup>[38]</sup>. Le précipité CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub> a une structure amorphe aux rayons X <sup>[3-5,40]</sup>.

## II. Synthèse et caractérisation de l'hydroxosulfure de cobalt initial

D'après les données bibliographiques, il semble très délicat de décrire précisément le sulfure de cobalt obtenu par voie humide. C'est pourquoi, la caractérisation de sa morphologie, de sa structure et de sa texture a été entreprise, dans le but de mieux comprendre son mode d'action vis-à-vis de l'hydrogène. Les techniques de caractérisations utilisées sont présentées dans l'*annexe C*.

### II.1. Synthèse du solide

#### II.1.1. Méthode de préparation

Différents solides ont été préparés : CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, selon les protocoles détaillés en *annexe C*. La méthode de synthèse de ces solides est celle de l'IRC <sup>[4,5]</sup>.

Les composés soufrés sont très facilement oxydables au contact de l'oxygène de l'air et de plus très pyrophoriques. C'est pourquoi, immédiatement après leur synthèse, ils ont été stockés sous vide dynamique primaire ou sous azote dans des ampoules scellées.

### II.1.2. Conditions de séchage des solides synthétisés

Au cours de ce travail, plusieurs lots d'hydroxosulfure de cobalt ont été synthétisés, soit à l'IRC, soit à l'ENSMSE. Les conditions de synthèse au sein de ces deux laboratoires diffèrent uniquement au niveau de l'étape de séchage du précipité formé. En effet, au laboratoire de l'IRC, le séchage est réalisé sous fort débit d'azote pendant au plus 24 heures, tandis qu'à l'ENSMSE, le solide est séché sous vide dynamique ( $10^{-2}$  hPa) à température ambiante ou à 130°C. Le tableau 2-3 suivant résume les conditions de préparation, de séchage et de stockage des différents lots synthétisés. Chaque synthèse représente environ quatre grammes de solide.

	Lieu de la synthèse	Date de la synthèse	Type de séchage	Mode de stockage
Lot 1	IRC	Décembre 2003	Fort débit N <sub>2</sub>	Vide statique
Lot 2	IRC	Février 2004	Fort débit N <sub>2</sub>	Vide statique
Lot 3	ENSMSE	Juin 2004	Fort débit N <sub>2</sub> (problème de fuites)	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 4	ENSMSE	Août 2004	130°C sous vide	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 5a	ENSMSE	Septembre 2004	Petit débit N <sub>2</sub>	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 5b	ENSMSE	Septembre 2004	25°C sous vide	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 6	IRC	Novembre 2004	Fort débit N <sub>2</sub>	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 7	IRC	Décembre 2004	Fort débit N <sub>2</sub>	Ampoules scellées sous N <sub>2</sub>
Lot 8	ENSMSE	Avril 2005	25 °C sous vide	Vide dynamique
Lot 9	ENSMSE	Octobre 2005	25 °C sous vide	Vide dynamique
Lot 10	ENSMSE	Janvier 2006	25 °C sous vide	Vide dynamique

**Tableau 2-3 : Conditions de séchage des lots de CoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>H<sub>z</sub> synthétisés**

## II.2. Caractérisation du solide et évolution vis-à-vis de l'oxygène

Comme mentionné précédemment, les sulfures de cobalt sont des solides sensibles à l'oxygène, ils s'oxydent en sulfate de cobalt hydraté. Afin de vérifier la stabilité de l'hydroxosulfure de cobalt étudié, le solide a été caractérisé après diverses conditions de stockage : immédiatement après synthèse, stocké dans un dessiccateur sous vide statique après différents temps de séjour, laissé volontairement à l'air du laboratoire.

### II.2.1. Caractérisation morphologique et analyse élémentaire

Des micrographies (couplées ou non à l'analyse élémentaire EDX) par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons des lots initiaux 2, 3, 4 et 5a séchés

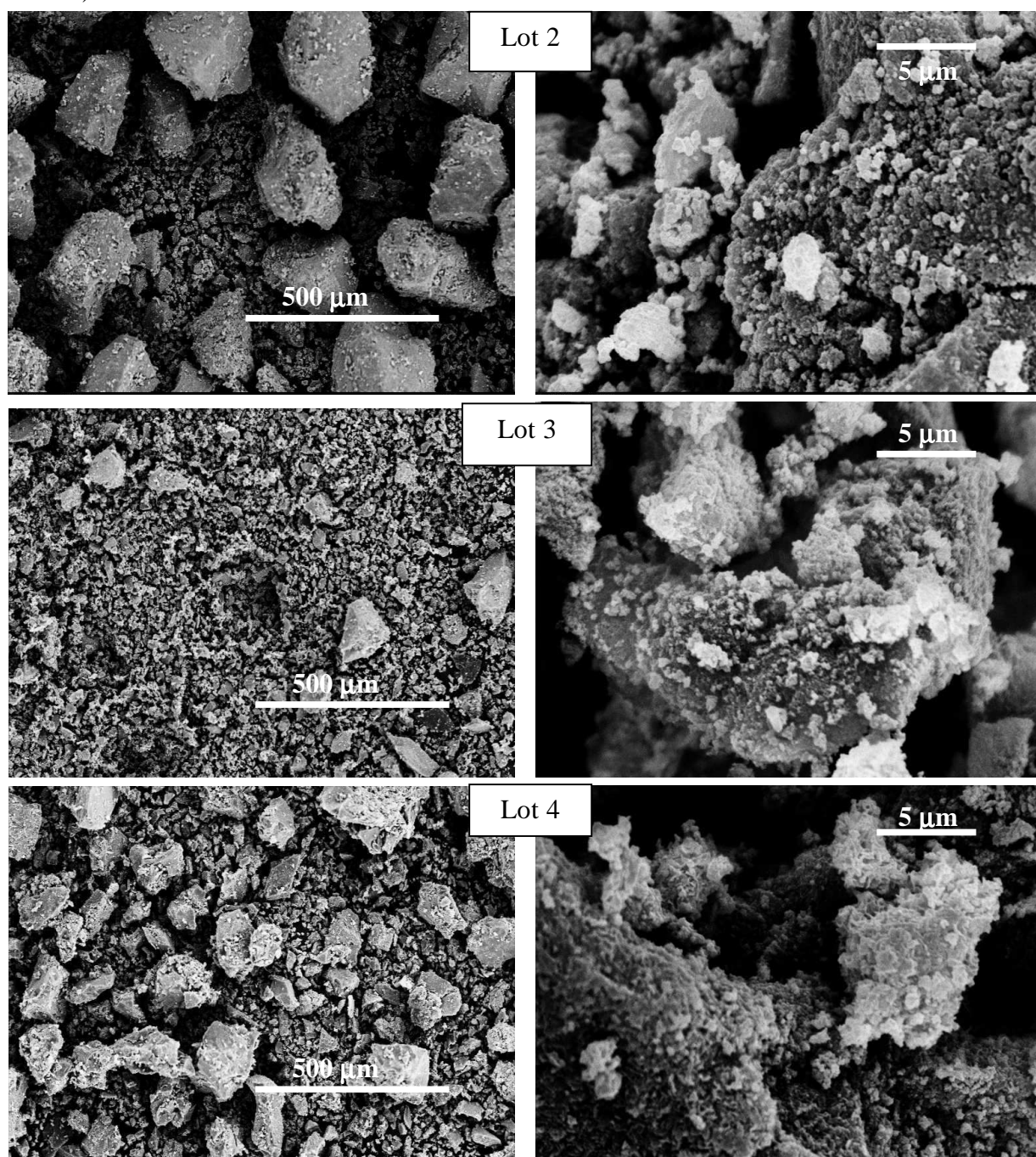
sous azote et sur un échantillon du lot 1 oxydé volontairement. L'analyse EDX a été effectuée sur toute l'image ou sur des zones ponctuelles (de volume environ  $1 \mu\text{m}^3$ ).

Une analyse par microscopie électronique en transmission a également été effectuée sur le lot 9.

### *II.2.1.1. Solide initial*

#### **i. Microscopie électronique à balayage**

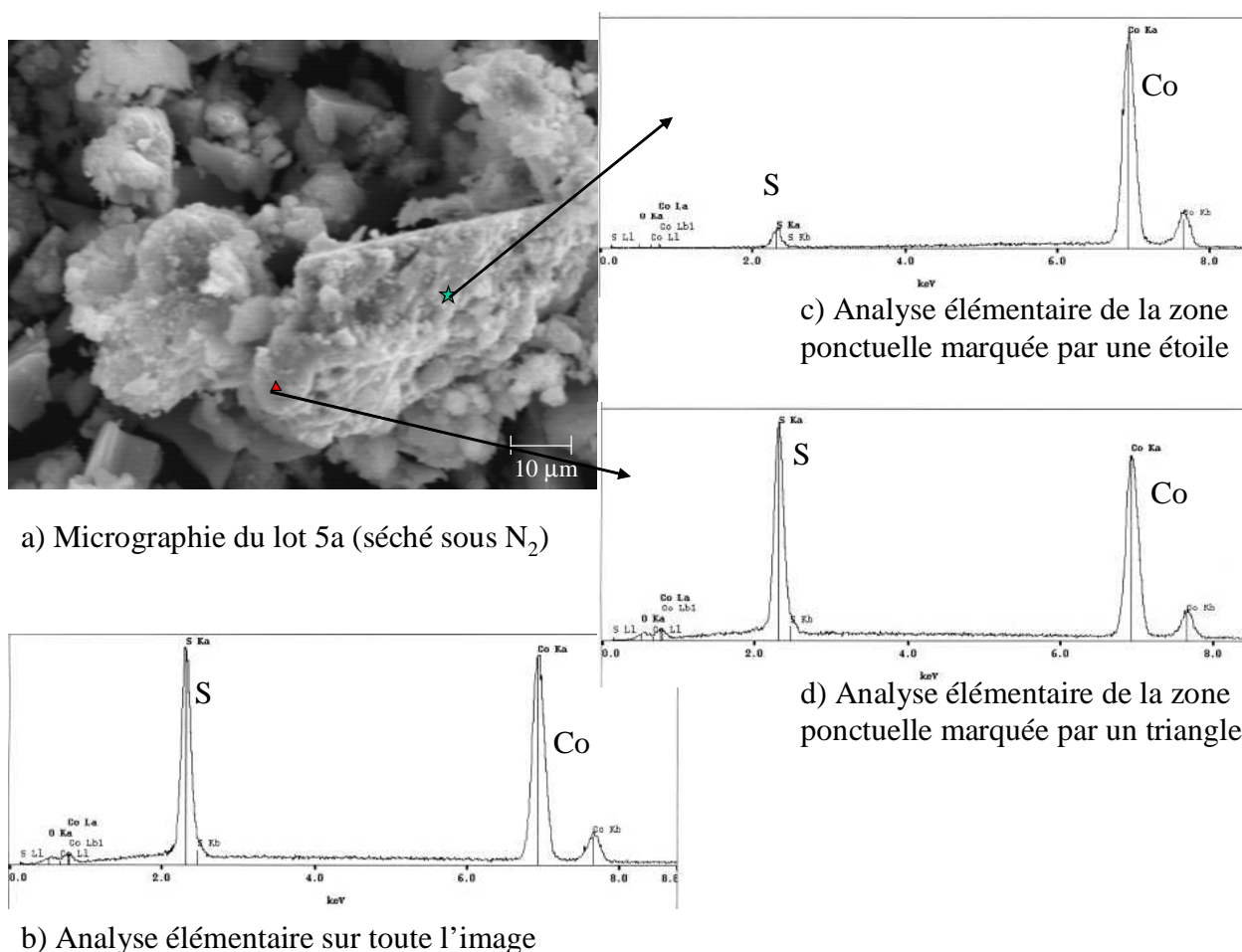
La figure 2-2 montre les images obtenues pour les lots 2, 3 et 4 pour deux grossissements (x 100 et x 5000).



**Figure 2-2 : Micrographies à divers grossissements (x 100 à gauche et x 5000 à droite)**

Les trois lots révèlent une morphologie semblable : des agglomérats dont la taille varie de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres, des agrégats de l'ordre de 5 à 10 micromètres. Les plus petits grains observables ont un diamètre d'environ 200 – 300 nm.

La figure 2-3 a) présente la micrographie obtenue pour le lot 5 séché sous azote et les figures 2-3 b) et c), les analyses élémentaires en cobalt, soufre et oxygène sur toute l'image ou sur des zones ponctuelles.



**Figure 2-3 : Micrographie et analyse élémentaire du lot 5a (séché sous N<sub>2</sub>)**

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur toute l'image et sur des zones ponctuelles sont très différents :

- la figure 2-3 b) pour laquelle l'analyse a été réalisée sur toute l'image, présente deux pics de même intensité relatifs au cobalt et au soufre,
- la figure 2-3 c) où l'analyse a été effectuée sur la zone ponctuelle marquée d'une étoile, montre que le cobalt est très majoritaire par rapport au soufre,
- sur la figure 2-3 d), l'analyse a été réalisée sur la zone ponctuelle marquée d'un triangle, et indique deux pics de soufre et de cobalt intenses (le soufre étant légèrement plus intense que le cobalt).

Les valeurs des rapports Co/S sont détaillées dans le tableau 2-4.

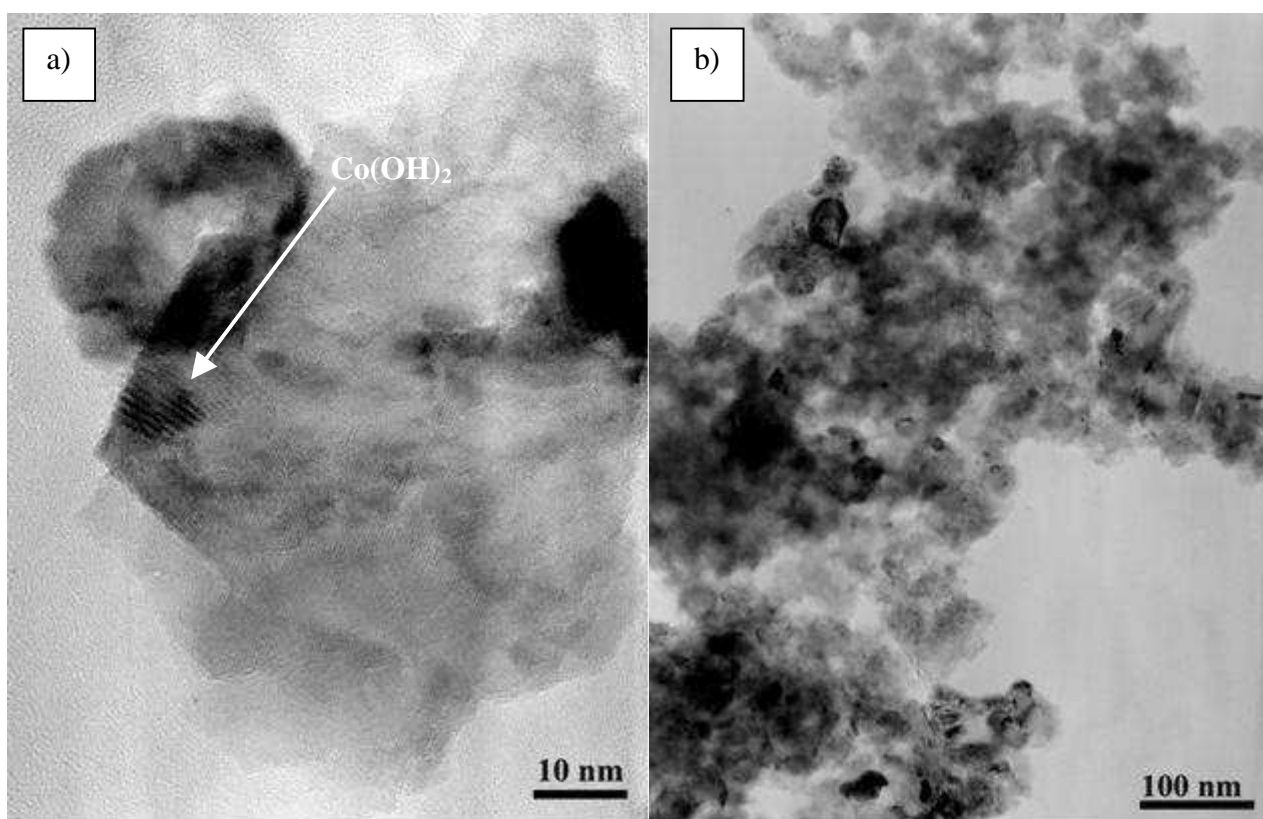
	Toute l'image	Zone ponctuelle marquée du triangle	Zone ponctuelle marquée de l'étoile
Co/S	1,2	1,9	20,9

Tableau 2-4 : Evolution du rapport Co/S selon le type d'analyse élémentaire réalisée

Ainsi, le solide initial présente des hétérogénéités de composition. Cependant, il semble que ces hétérogénéités soient présentes de façon très minoritaire puisque l'analyse sur toute l'image conduit à un rapport Co/S égal à 1,2.

## ii. Microscopie électronique en transmission

La figure 2-4 présente différentes images de microscopie électronique en transmission du solide provenant du lot 9.



Ces images montrent que le solide contient des empilements lamellaires, peu abondants et qui correspondent à la phase cristalline  $\text{Co(OH)}_2$ . Le reste du solide correspond à des amas de particules amorphes dont la taille semble être de l'ordre de 20 nm.



Des analyses élémentaires ont permis d'extraire les rapports Co/S et Co/O pour différentes zones d'analyse. Ces résultats sont présentés dans le tableau 2-5.

Co/S	0,75	0,68	16	1,06	0,74
Co/O	0,40	0,41	0,55	0,32	0,45

Tableau 2-5 : Valeurs des rapports Co/S et Co/O pour différentes zones analysées

Les analyses montrent une forte proportion d'oxygène. Le rapport Co/S est proche de un. Les valeurs reportées dans la quatrième colonne du tableau 2-5 correspondent à l'analyse élémentaire de la zone présentée sur la figure 2-4 a), et confirment la présence de la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Afin de déterminer la proportion de la phase cristalline  $\text{Co}(\text{OH})_2$  par rapport au reste du solide amorphe, nous avons entrepris des analyses en champ clair et champ sombre, présentées sur la figure 2-5.

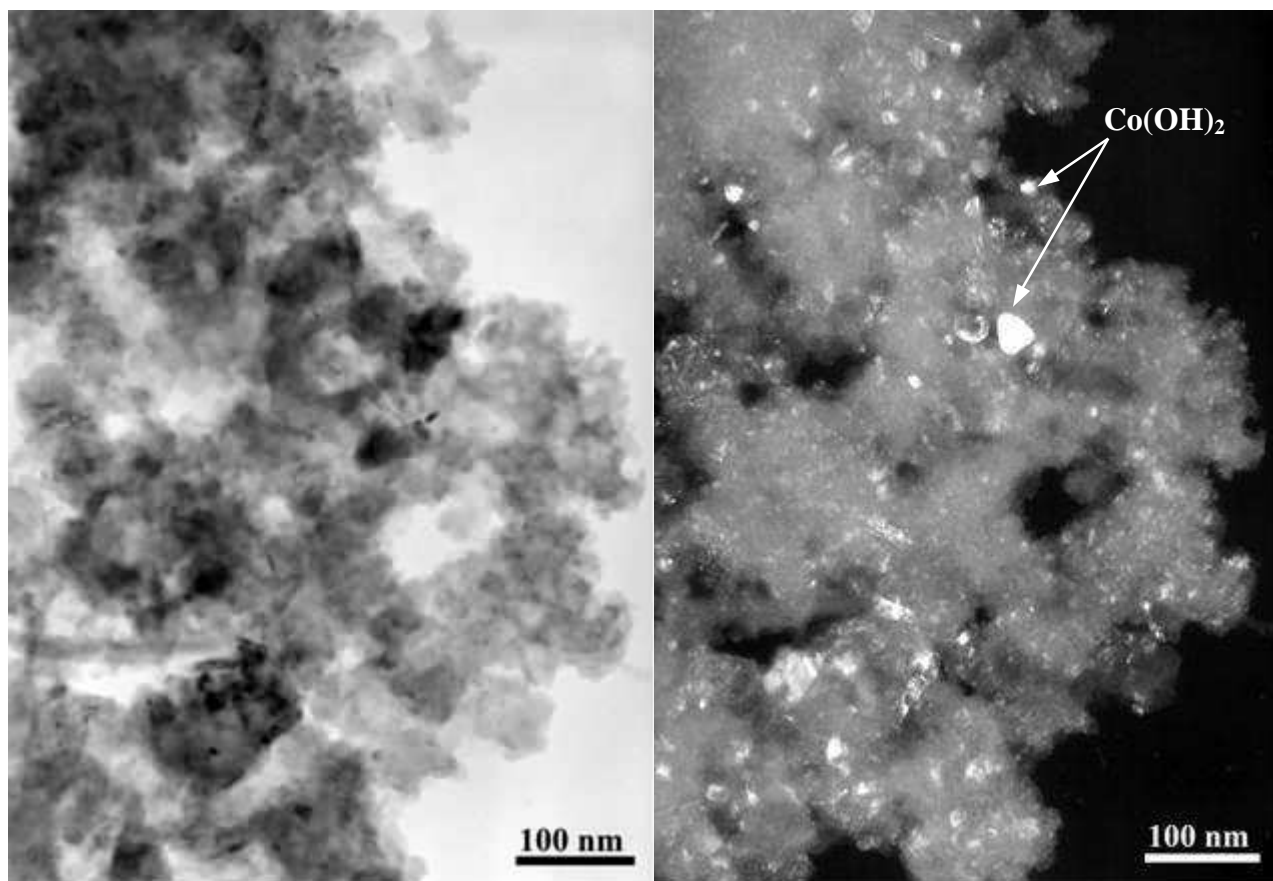
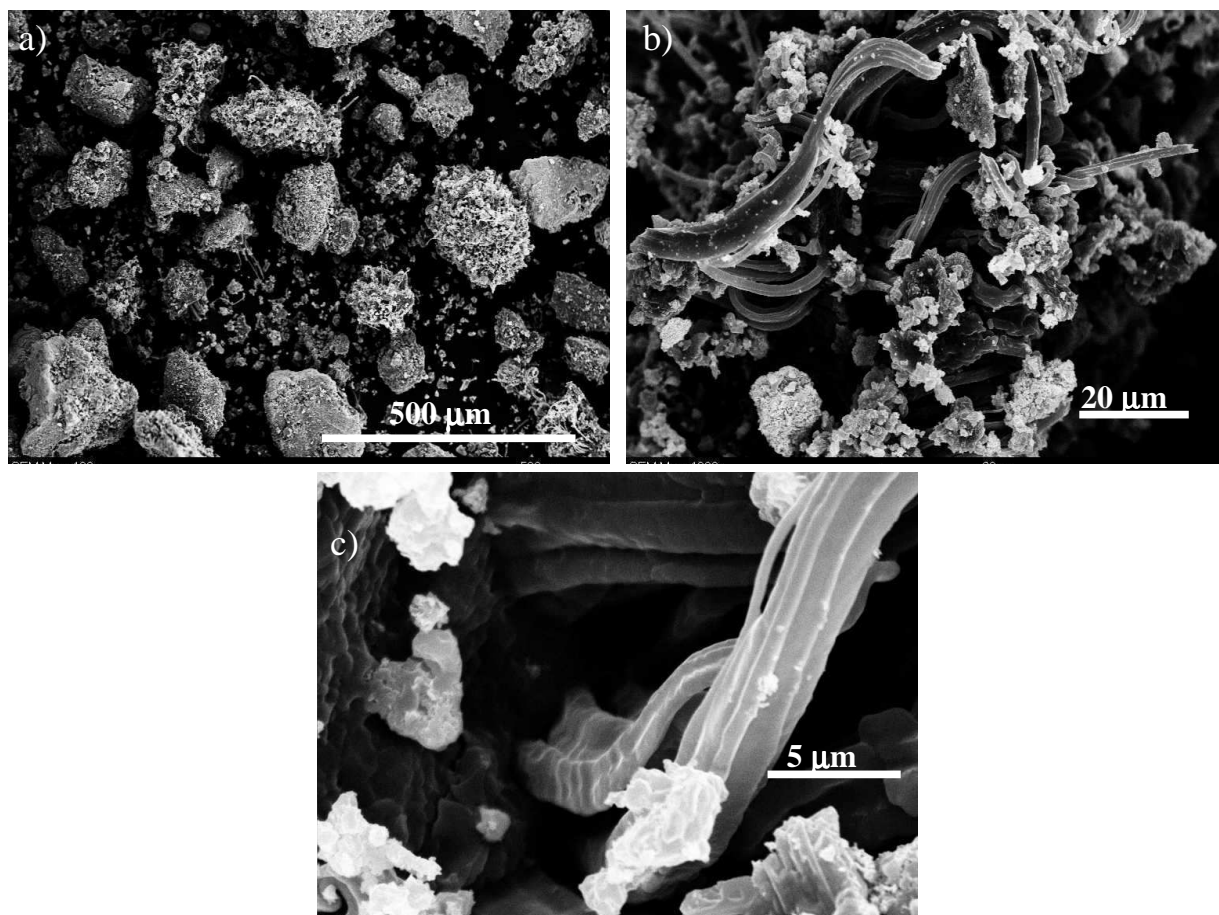


Figure 2-5 : Images champ clair/champ sombre obtenues pour le lot 9 (x 100 k)

Ces images montrent que le solide est majoritairement amorphe, la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  étant minoritaire.

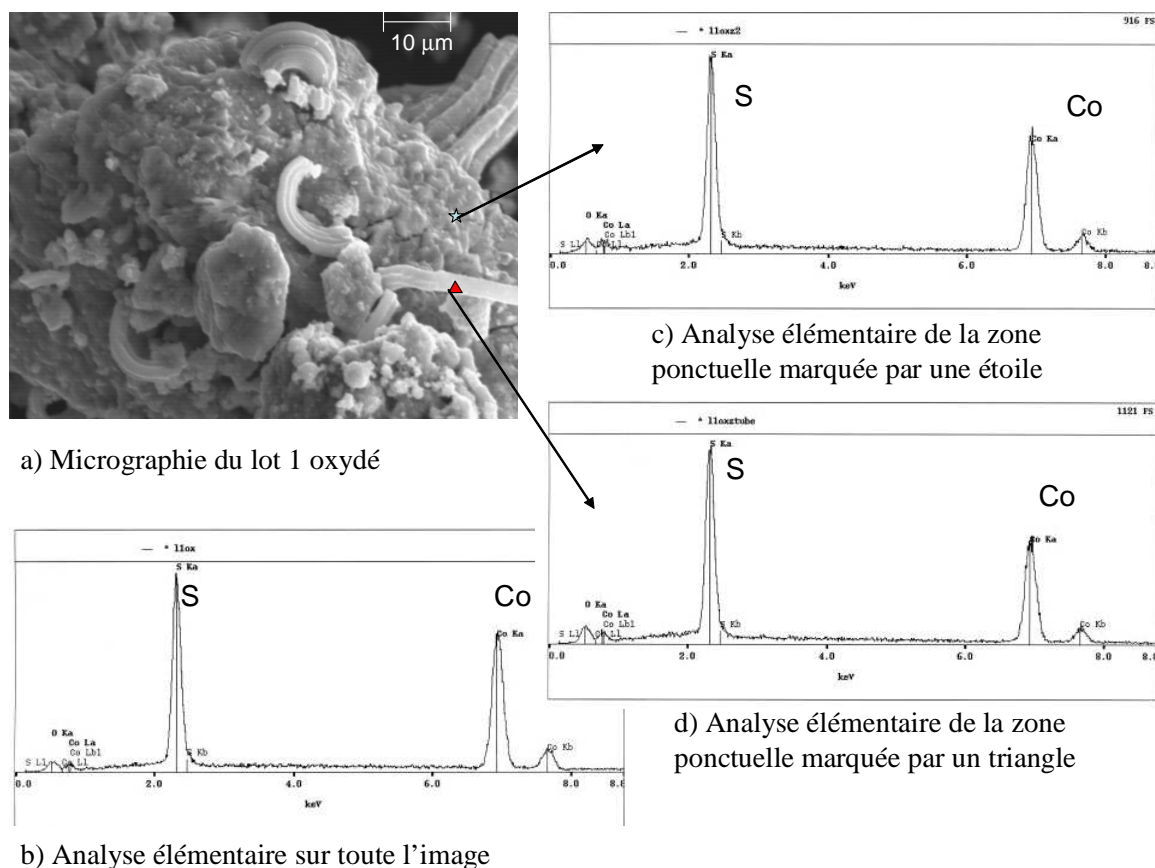
### II.2.1.2. Solide oxydé volontairement

La figure 2-6 montre des images obtenues à divers grossissements pour le lot 1 oxydé volontairement.



**Figure 2-6 : Micrographie du lot 1 oxydé volontairement à différents grossissements :  
a) x 100, b) x 1000 et c) x 5000**

A faible grossissement (figure 2-6 a), la morphologie de ce solide ressemble à celle du solide initial. Cependant, à plus forts agrandissements (figures 2-6 b et c), « des tubes » et des zones plus massives constituées de grains sont observés. Des analyses EDX ont été entreprises sur toute l'image et sur les zones ponctuelles. Les figures 2-7 b) à d) présentent les spectres X en éléments cobalt, soufre et oxygène.



**Figure 2-7 : Micrographie et analyse élémentaire du lot 1 oxydé volontairement**

Les trois spectres sont identiques : la composition du solide oxydé est relativement homogène. De plus, les « tubes » ne semblent pas avoir une composition différente des zones constituées de grains. Les valeurs des rapports S/Co sont détaillées dans le tableau 2-6.

	Toute l'image	Zone ponctuelle marquée du triangle	Zone ponctuelle marquée de l'étoile
Co/S	1,4	1,2	1,1

**Tableau 2-6: Evolution du rapport Co/S selon le type d'analyse élémentaire réalisée**

Les rapports Co/S sont proches quelle que soit la zone analysée. La formation des « tubes » ne peut donc pas être attribuée de façon catégorique à l'apparition d'une nouvelle phase de sulfate de cobalt (*cf.* analyse par diffraction des rayons X, *paragraphe II.2.3.1*).



## II.2.2. Analyses élémentaires

### II.2.2.1. Analyses chimiques

Des analyses chimiques ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS de Vernaison afin de connaître la composition des solides provenant des différents lots. Le tableau 2-7 présente les résultats obtenus.

	H %m (% at)	O %m (% at)	S %m (% at)	Co %m (% at)	Formule brute
Lot 1 (oxydé)	3,7 (47,3)	49,0 (39,5)	17,9 (7,2)	27,1 (5,9)	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{6,7}\text{H}_{8,1}$
Lot 2	1,6 (35,2)	24,0 (32,3)	26,0 (17,5)	41,1 (15,0)	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,1}\text{H}_{2,4}$
Lot 3	1,1 (27,1)	21,3 (33,0)	26,6 (20,6)	45,4 (19,2)	$\text{CoS}_{1,1}\text{O}_{1,7}\text{H}_{1,4}$
Lot 4	0,9 (23,0)	20,2 (33,3)	26,9 (22,1)	48,4 (21,6)	$\text{CoS}_{1,0}\text{O}_{1,5}\text{H}_{1,1}$
Lot 5a	1,0 (24,1)	25,7 (38,6)	26,7 (20,0)	42,3 (17,3)	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,2}\text{H}_{1,4}$
Lot 5b	0,8 (20,6)	19,8 (33,4)	28,6 (24,0)	47,8 (21,9)	$\text{CoS}_{1,1}\text{O}_{1,5}\text{H}_{0,9}$
Lot 6	1,7 (34,3)	28,2 (36,3)	25,3 (16,3)	37,3 (21,9)	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,8}\text{H}_{2,7}$
Lot 6 séché à 130°C en ATG	1,1 (25,8)	25,4 (36,8)	29,0 (21,0)	41,6 (16,4)	$\text{CoS}_{1,3}\text{O}_{2,2}\text{H}_{1,6}$
Lot 7	1,3 (28,8)	27,5 (37,9)	26,6 (18,3)	40,2 (15,0)	$\text{CoS}_{1,2}\text{O}_{2,5}\text{H}_{1,9}$

**Tableau 2-7 : Analyses chimiques en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des solides synthétisés et formule brute attribuée**

Les prélèvements du solide ont été effectués sous argon, pour éviter l'oxydation des sulfures. La composition des solides en oxygène et hydrogène est variable d'un lot à l'autre. Le solide peut être écrit sous sa formule brute,  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , avec  $1,0 < x < 1,3$  ;  $1,5 < y < 2,8$  ;  $0,9 < z < 2,7$  pour le solide initial après synthèse. Néanmoins, on retrouve un rapport Co/S proche de 1, confirmant les analyses EDX du paragraphe précédent.

L'analyse d'un solide oxydé volontairement montre une forte augmentation de la quantité d'oxygène et d'hydrogène.

La teneur en eau non éliminée lors de l'étape de séchage du solide après synthèse a été mesurée par thermogravimétrie (mesure de la perte de masse après chauffage à 130°C sous hélium pendant 4 heures) et par analyse chimique du même échantillon. Cette expérience permet de vérifier l'accord entre les résultats obtenus par les deux techniques. D'après les analyses chimiques, pour le lot 6, une perte équivalente à 0,54 molécules d'eau est calculée. Cela correspond à une perte de masse de 6,1 %. En thermogravimétrie, une perte de masse de 6,3 % a été mesurée. Les résultats sont donc concordants, et montrent qu'il reste de l'eau au sein du solide après synthèse.

Notons cependant que nous émettons des réserves sur la fiabilité des résultats de l'analyse élémentaire, surtout en oxygène. En effet, d'importantes variations ont été mises en évidence d'un lot à l'autre, entre les valeurs du tableau 2-7 et les valeurs obtenues par l'équipe IRC <sup>[4]</sup>. D'ailleurs C. Loussot s'est heurtée aux mêmes difficultés lors d'analyses chimiques du solide initial effectuées dans trois laboratoires différents.

### II.2.2.2. Méthodes nucléaires d'analyse

#### i. Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

L'hydrogène présent dans une pastille de solide initial a été dosé par ERDA. Un faisceau incident de  $^4\text{He}^{2+}$  d'énergie 1,7 MeV a été utilisé. Le spectre ERDA typique obtenu pour le lot 3 est présenté sur la figure 2-8. Le logiciel SIMNRA <sup>[45]</sup> permet d'obtenir une courbe simulée en accord avec la courbe expérimentale, en ajustant les pourcentages atomiques en éléments cobalt, soufre, hydrogène et oxygène (les valeurs initiales sont celles fournies par l'analyse chimique élémentaire). Le cobalt, le soufre et l'oxygène ne sont pas détectés, mais il est nécessaire d'en tenir compte pour simuler correctement le spectre.

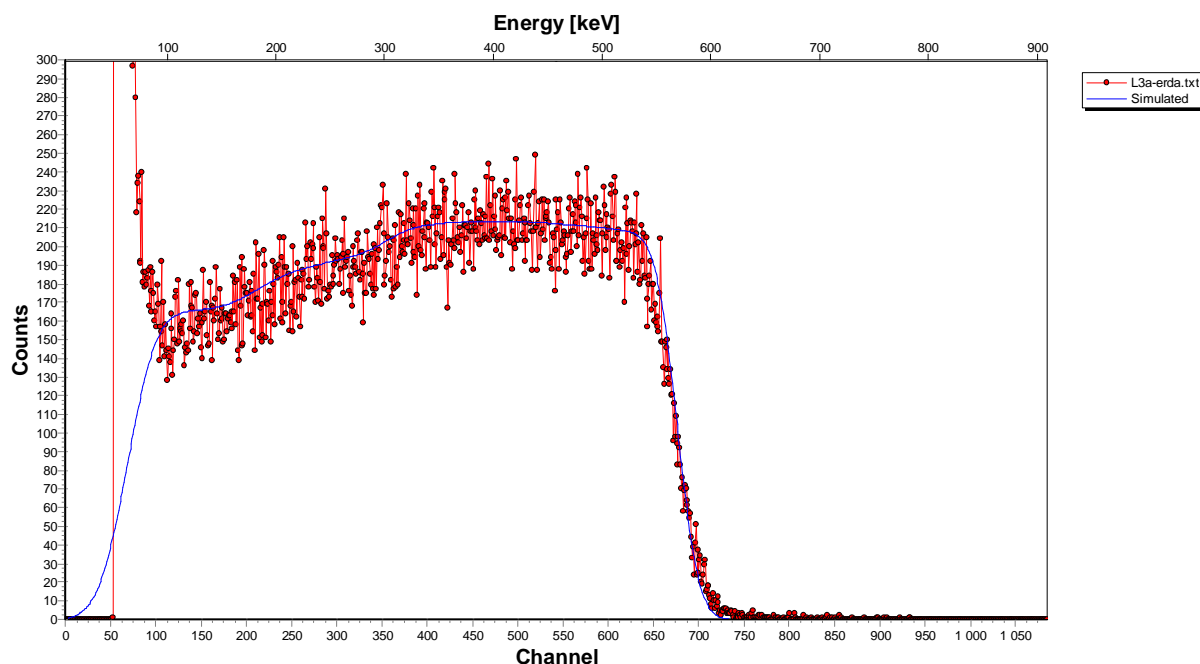


Figure 2-8 : Spectre ERDA d'une pastille provenant du lot 3

L'épaisseur de la pastille est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ . La présence d'hydrogène est détectée sur toute l'épaisseur analysée de la pastille (environ 700 nm). La moyenne sur toute la profondeur ajustée donne un pourcentage atomique de 9,0%. En considérant uniquement l'hydrogène de surface, le pourcentage atomique déterminé grâce à l'ajustement est de 9,2%.

## ii. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

La même pastille de solide initial a été analysée par RBS afin d'accéder à la composition en cobalt, soufre et oxygène. L'hydrogène n'est pas détecté, mais il est nécessaire d'en tenir compte pour simuler correctement le spectre. Un faisceau incident de  $^4\text{He}^{2+}$  d'énergie 1,7 MeV a été utilisé. Le spectre RBS typique obtenu pour le lot 3 est présenté sur la figure 2-9.

On observe des « marches » caractéristiques de chaque élément présent dans la matrice. Il y a trois marches dont l'énergie du front de montée correspond à  $E_r = K_r \cdot E_0$ , avec  $K_r$  le facteur cinématique de l'élément  $r$ ,  $E_0$  l'énergie de la particule incidente et  $E_r$  l'énergie de rétrodiffusion. Ces marches correspondent aux éléments cobalt, soufre et oxygène.

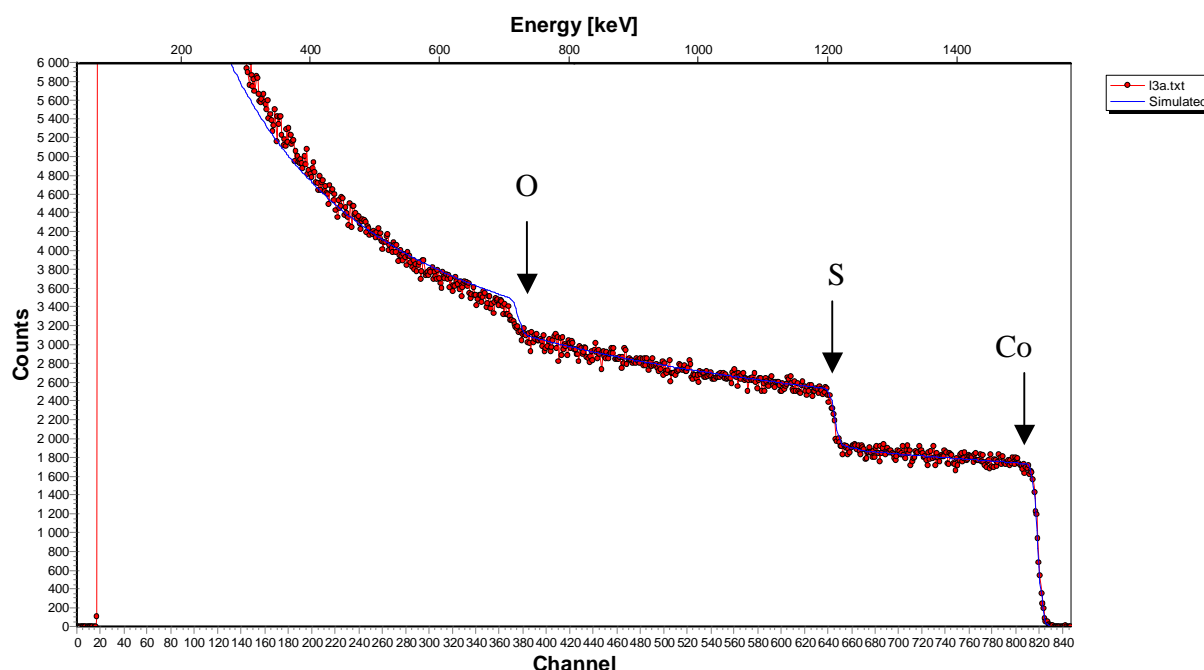


Figure 2-9 : Spectre RBS obtenu pour le lot 3

Le logiciel SIMNRA permet d'ajuster la courbe expérimentale. La procédure d'ajustement est identique à celle utilisée en ERDA et la composition (en pourcentage atomique) obtenue est indiquée dans le tableau 2-8.

Co (% at)	S (% at)	O (% at)	H (% at)
21,2 ± 2,1	21,6 ± 2,2	48,2 ± 4,8	9,0 ± 0,9

Tableau 2-8 : Composition du solide issu du lot 3

Les valeurs données dans le tableau 2-8 correspondent plutôt à un solide séché, puisqu'il a été préalablement placé sous vide secondaire pour l'expérience ( $10^{-6}$  hPa).

De plus, la RBS permet de montrer que l'extrême surface ne se distingue pas de la profondeur : la composition est homogène sur toute la profondeur analysée (environ 8  $\mu\text{m}$ ) de la pastille.

### iii. Application à tous les lots synthétisés

Les techniques RBS et ERDA sont complémentaires. Ces deux techniques ont donc été appliquées à l'ensemble des lots synthétisés. Les résultats quantitatifs (en pourcentages atomiques) en éléments cobalt, soufre, oxygène et hydrogène déterminés grâce aux ajustements des spectres expérimentaux sont présentés dans le tableau 2-9.

Lots	Co (% at)	S (% at)	O (% at)	H (% at)	Formule brute
3	21,2	21,6	48,2	9,0	$\text{CoSO}_{2,3}\text{H}_{0,4}$
3	21,0	21,4	49,6	8,0	$\text{CoSO}_{2,4}\text{H}_{0,4}$
3	20,7	21,0	48,7	9,6	$\text{CoSO}_{2,3}\text{H}_{0,5}$
5a	22,5	22,5	45,2	9,8	$\text{CoSO}_{2,0}\text{H}_{0,4}$
5b	21,5	22,0	47,0	9,5	$\text{CoSO}_{2,2}\text{H}_{0,4}$
6	20,3	21,8	49,2	8,7	$\text{CoSO}_{2,4}\text{H}_{0,4}$
7	24,7	27,0	42,7	5,6	$\text{CoSO}_{1,7}\text{H}_{0,2}$
9	23,1	24,5	43,8	8,6	$\text{CoSO}_{1,92}\text{H}_{0,4}$
10	20,9	21,0	47,0	11,1	$\text{CoSO}_{2,2}\text{H}_{0,5}$
<b>moyenne</b>	<b>21,8 ± 1,4</b>	<b>22,5 ± 2,0</b>	<b>46,8 ± 2,4</b>	<b>8,9 ± 1,5</b>	<b><math>\text{CoSO}_{2,1}\text{H}_{0,4}</math></b>

**Tableau 2-9 : Composition en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des solides synthétisés et formule brute attribuée**

La comparaison de ces résultats à ceux issus de l'analyse chimique montre des valeurs concordantes pour le cobalt et le soufre, et confirme que le rapport Co/S vaut 1.

Les résultats sont reproductibles pour trois pastilles issues d'un même lot (lot 3), indiquant une bonne homogénéité du lot.

Les compositions obtenues pour tous les lots sont proches : la variabilité de composition constatée par analyse chimique est probablement due à une difficulté du dosage de l'oxygène et de l'hydrogène, c'est-à-dire de l'eau résiduelle (après la synthèse).

Les solides ayant été placés sous vide secondaire lors des analyses ERDA/RBS, les compositions du tableau 2-9 sont relatives à des solides « séchés ». Les résultats sont assez comparables d'un lot à l'autre et la formulation est en moyenne  $\text{CoSO}_{2,1}\text{H}_{0,4}$ . Le solide après synthèse contient de l'eau en quantité difficile à doser et probablement variable d'un lot à l'autre.

### II.2.3. Caractérisation structurale

Afin de définir les phases et les liaisons présentes dans l'hydroxosulfure de cobalt, différents lots ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge.

### II.2.3.1. Diffraction des rayons X

La figure 2-10 présente les diffractogrammes obtenus pour différents lots initiaux d'hydroxosulfure de cobalt ainsi que celui d'un hydroxyde de cobalt de référence.

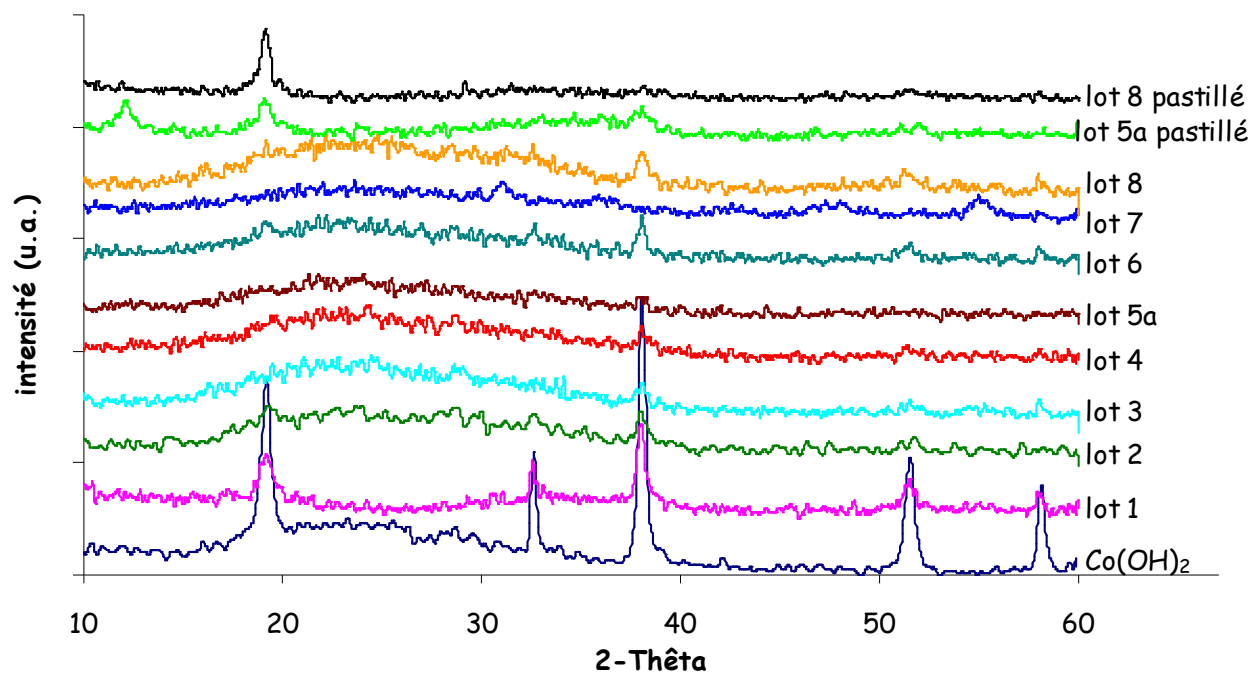


Figure 2-10 : Comparaisons des diffractogrammes obtenus pour différents lots initiaux d'hydroxosulfure de cobalt et comparaison avec  $\text{Co(OH)}_2$

L'hydroxosulfure de cobalt initial est amorphe avec des raies de faible intensité qui correspondent à des traces d'hydroxyde de cobalt, en quantités variables d'une synthèse à l'autre.

Un solide volontairement oxydé à l'air (issu du lot 1) a également été analysé, le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 2-11.

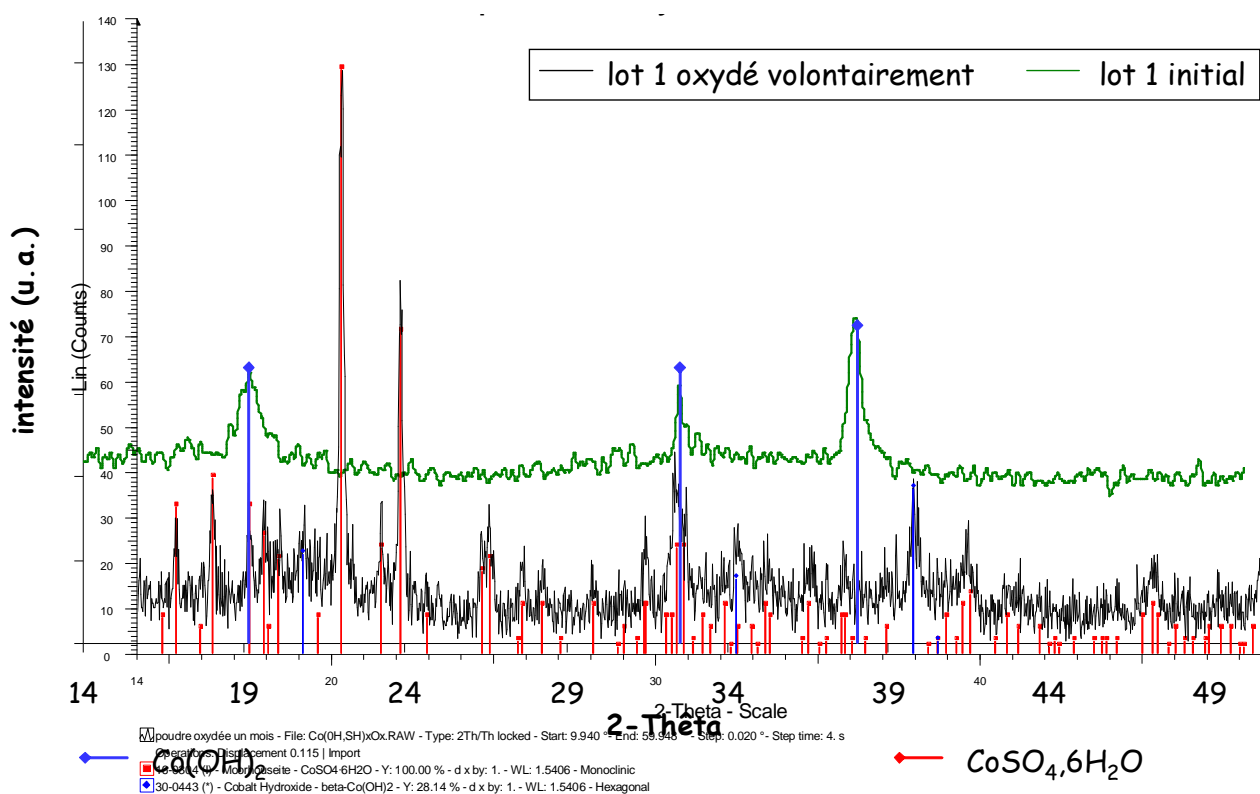


Figure 2-11 : Diffractogramme d'un solide oxydé volontairement à l'air pendant 1 mois (lot 1)

l'apparition d'une nouvelle phase peut être constatée : le sulfate de cobalt hydraté  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La phase hydroxyde de cobalt (en bleu) est toujours présente à l'état de traces.

Ainsi, l'hydroxosulfure de cobalt se comporte comme les sulfures : il est instable à l'air ambiant, réagit avec l'oxygène et la vapeur d'eau en donnant un sulfate de cobalt hydraté.

Les analyses élémentaires ont montré que le rapport S/Co reste constant et vaut environ 1 que le solide soit transformé ou non et les pourcentages atomiques d'oxygène et d'hydrogène augmentent pour le solide oxydé et hydraté.

### II.2.3.2. Spectroscopie infrarouge

Des expériences de spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de connaître le type des liaisons contenues dans l'hydroxosulfure de cobalt. La figure 2-12 présente les spectres infrarouge obtenus pour des solides provenant de différentes synthèses, ainsi que le spectre d'un solide oxydé volontairement issu du lot 2.

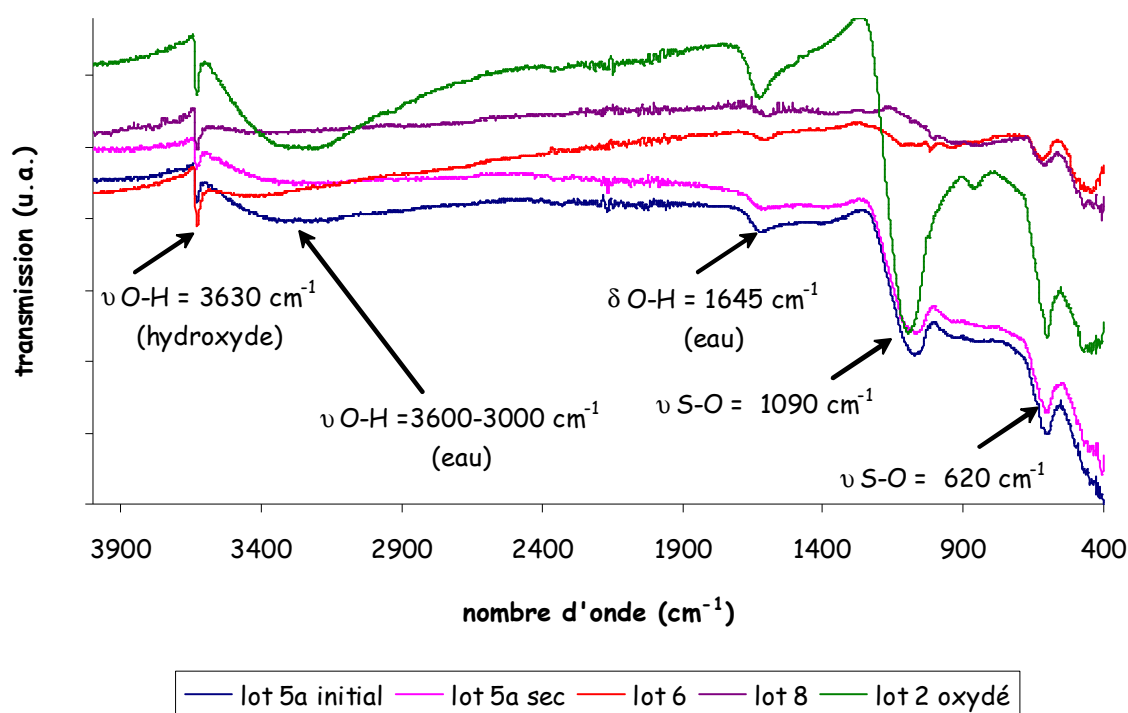


Figure 2-12 : Spectres infrarouges de divers hydroxosulfures de cobalt

Les bandes de vibration observées ont pu être attribuées :

- la bande à 3630  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H de type hydroxyde,
- la large bande comprise entre 3600 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H de type eau,
- la bande à 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison O-H de type eau,
- les bandes observées à 1090 et 620  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation de la liaison S-O de type sulfate.

L'hydroxosulfure de cobalt contient donc des liaisons O-H de type hydroxyde (en accord avec l'hydroxyde de cobalt détecté par DRX), de l'eau (confirmation des analyses chimiques) et des liaisons S-O de type sulfate. Le lot 5a semble contenir une proportion importante de sulfates par rapport aux lots 6 et 8, ce qui montre que le solide initial est partiellement oxydé. Toutefois, la phase sulfate de cobalt n'a pas été observée par DRX, elle est donc très minoritaire. La spectroscopie infrarouge nous donne donc une information supplémentaire vis-à-vis de la sulfatation du solide dans son état initial.

Plusieurs informations peuvent également être dégagées de la figure 2-12 :

- tous les solides (initiaux, secs ou oxydés) contiennent la même proportion de groupements hydroxydes,
- après séchage, seules les intensités des bandes liées à la vibration des molécules d'eau sont modifiées,
- l'hydroxosulfure de cobalt oxydé volontairement contient une forte quantité d'eau et de groupements sulfates (la présence de sulfate de cobalt hydraté a été mise en évidence par DRX),
- les solides dans leur état initial (lots 5a, 6 et 8) contiennent plus ou moins d'eau et de groupement sulfates, ce qui peut être attribué aux différentes conditions de synthèse mais aussi à l'évolution des solides une fois synthétisés.

### II.2.4. Caractérisation texturale

#### II.2.4.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Le tableau 2-10 indique les surfaces spécifiques des différents lots synthétisés.

Lot	1	1 oxydé	2	3	4	5a	5b	6	7	8	9	10
S <sub>spécifique</sub> (m <sup>2</sup> /g)	84	15	106	50	97	90	155	112	108	85	73	85

**Tableau 2-10 : Surface spécifique des oxysulfures de cobalt issus des lots 1 à 8**

Plusieurs informations peuvent être dégagées de ce tableau :

- l'oxydation du solide entraîne une forte chute de la surface spécifique du solide,
- la surface spécifique de l'oxysulfure de cobalt étudié est de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g, cette surface étant plus ou moins élevée selon les conditions de séchage (sous vide ou sous azote).

*Remarque : dans le tableau 2-3, il a été mentionné que des problèmes de fuites avaient eu lieu lors du séchage du solide issu du lot 3. Celui-ci s'est donc retrouvé en présence d'air, ce qui peut expliquer la valeur de surface spécifique plus faible que celle des autres lots (50 m<sup>2</sup>/g).*

#### II.2.4.2. Détermination de la porosité

Afin de déterminer le volume poreux et le diamètre moyen des pores de CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, des expériences de condensation capillaire (BJH) et de porosimétrie par intrusion de mercure ont été effectuées.



### i. Par adsorption d'azote (méthode BJH)

D'après le graphe  $dV/dd_p = f(d_p)$  (figure 2-13) où  $V$  est le volume poreux et  $d_p$  le diamètre des pores, on obtient un diamètre moyen de pores  $d_p$  d'environ 12 nm.

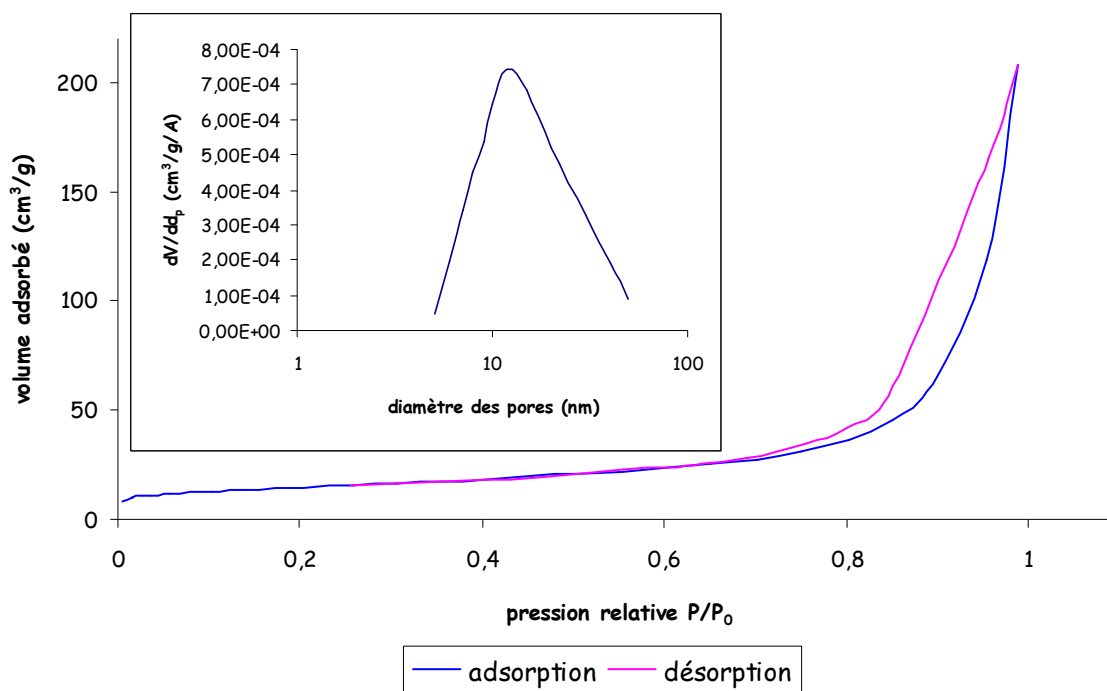
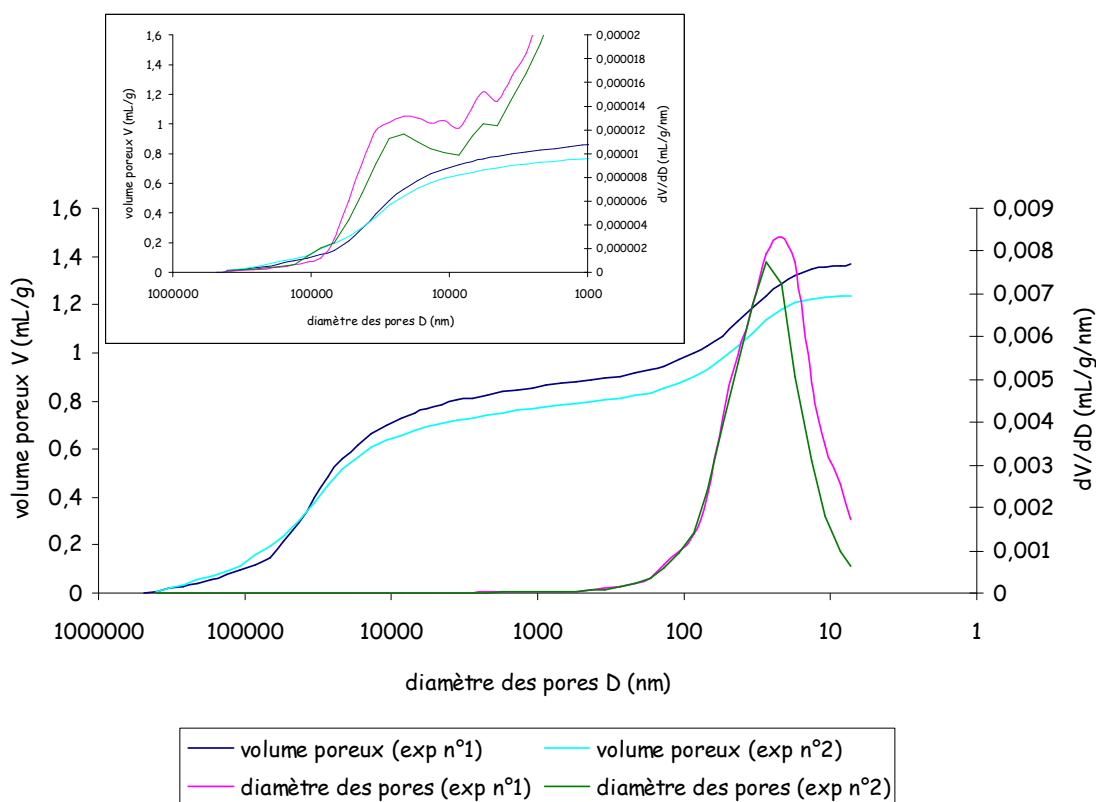


Figure 2-13 : Isotherme d'adsorption et de désorption obtenue par la méthode BJH (lot 1)

Pour compléter les résultats obtenus par la méthode BJH, des expériences de porosimétrie par intrusion de mercure ont été réalisées. Celles-ci permettent d'analyser une gamme de pores de rayon compris entre 3,7 nm et 70  $\mu\text{m}$ .

### ii. Par intrusion de mercure

Des mesures ont été réalisées sur  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  provenant de différentes synthèses ; la répartition du diamètre des pores et le volume d'intrusion cumulé en fonction du diamètre des pores obtenus pour le lot 1 sont présentés sur la figure 2-14. La répétabilité de ces expériences est satisfaisante. La distribution poreuse s'étend de 7 à 400 nm, le maximum de la distribution étant situé entre 22 et 27 nm. On constate qu'il y a également des pores beaucoup plus larges dont le diamètre moyen est compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .



**Figure 2-14 : Répartition du diamètre des pores et évolution du volume poreux pour l'hydroxosulfure de cobalt (lot 1)**

Le tableau 2-11 présente les valeurs du diamètre moyen des pores ainsi que les volumes poreux cumulés obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure pour tous les lots synthétisés.

Lot	1	1	2	2	3	4	5a	5b	6	7	9	10
D (nm)	22	27	22	22	25	18	13	17	17	22	25	27
V (mL/g)	1,4	1,2	0,7	1,1	1,0	1,5	1,0	2,2	1,0	0,6	1,1	0,9

**Tableau 2-11 : Diamètres moyen des pores et volumes poreux cumulés obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure pour les lots d'hydroxosulfure de cobalt synthétisés**

En moyenne, le diamètre moyen des pores de l'hydroxosulfure de cobalt est de 21 nm. Par contre les volumes poreux cumulés sont très différents : ils varient de 0,6 à 2,2 mL/g.

Cette mesure a également été effectuée sur un hydroxosulfure de cobalt volontairement oxydé à l'air. Cette expérience (figure 2-15) met en évidence la présence de deux maxima : la courbe de distribution des diamètres de pores, situés à 27 nm (correspondant au solide initial) et à 68 nm (caractéristique du solide oxydé).

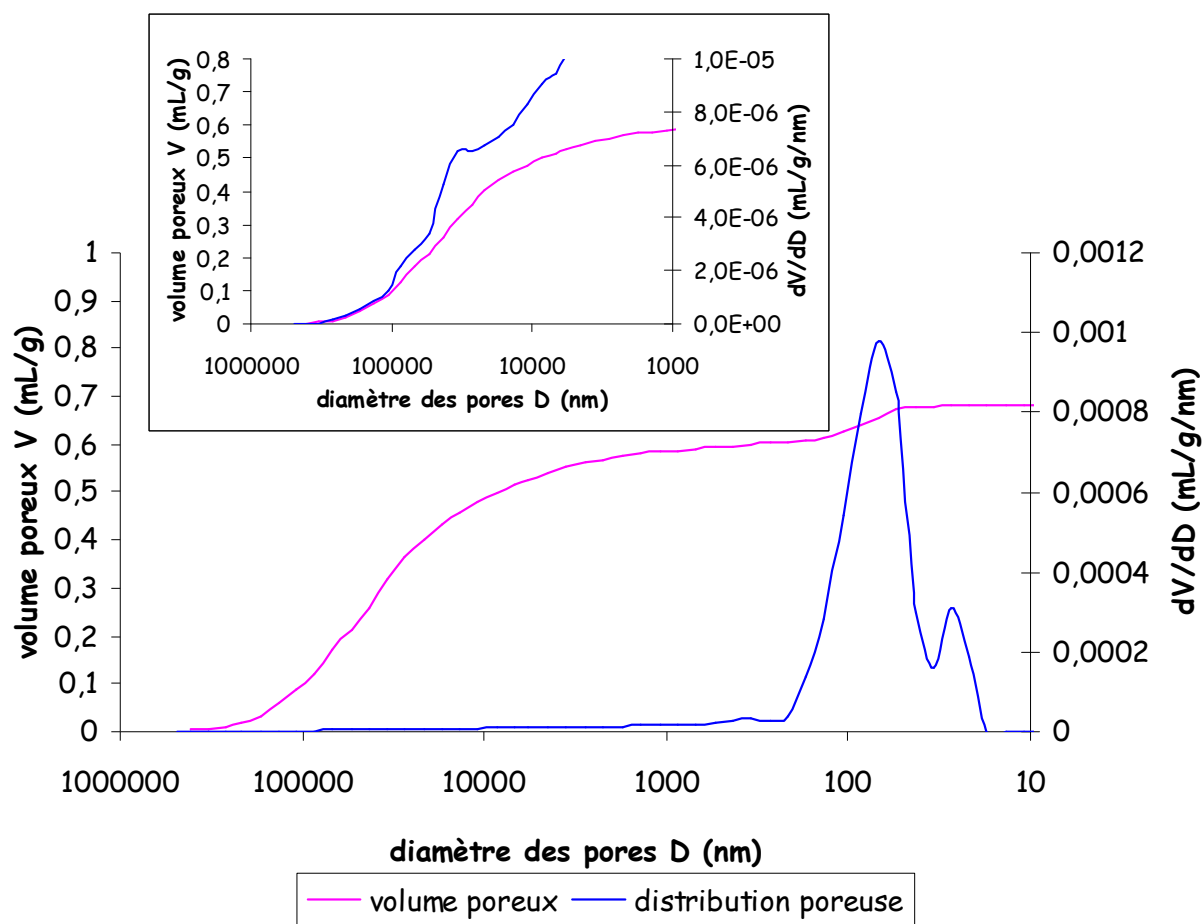


Figure 2-15 : Répartition du diamètre des pores et évolution du volume poreux pour l'hydroxosulfure de cobalt oxydé volontairement (lot 1)

On retrouve également de la porosité pour des diamètres de pores compris entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .

On peut donc en conclure que les pores contenus dans l'hydroxosulfure de cobalt initial ont un diamètre moyen de l'ordre de 21 nm et que l'oxydation de ce solide induit une augmentation du diamètre moyen des pores, jusqu'à environ 70 nm.

Remarque : L'hydroxosulfure de cobalt ne présente pas de vraie porosité, l'analyse BJH semble donc suspecte.

#### II.2.4.3. Mesure de la masse volumique du solide par pycnométrie à l'hélium

La masse volumique de l'hydroxosulfure de cobalt a été déterminée par pycnométrie à l'hélium, les résultats obtenus pour différents lots sont présentés dans le tableau 2-12. Les mesures ont été effectuées sur des solides initiaux et séchés (le solide sec étant utilisé dans la plupart des expériences réalisées en cellule ou en thermogravimétrie).

	Lot 1	Lot 1 oxydé	Lot 2	Lot 3	Lot 5a	Lot 5b	Lot 6	CoS [37]	CoS <sub>2</sub> [37]	Co(OH) <sub>2</sub> et CoSO <sub>4</sub> [37]
Initial (g/cm <sup>3</sup> )	3,6	2,5	3,8	4,1	3,7	4,9	4,8			
Séché (g/cm <sup>3</sup> )	n.m.	n.m.	3,3	3,5	3,7	3,6	3,8	5,45	4,3	3,6

**Tableau 2-12: Mesure par pycnométrie à l'hélium de la masse volumique des hydroxosulfures de cobalt et comparaison avec les données de la littérature**

Les valeurs obtenues pour l'hydroxosulfure de cobalt initial sont relativement dispersées. Il est difficile de faire un lien avec les conditions de synthèse. Néanmoins, on constate qu'une oxydation entraîne une chute de la masse volumique du solide.

Les valeurs obtenues pour les solides séchés sont beaucoup moins dispersées, on prendra la valeur moyenne comme masse volumique de l'oxysulfure de cobalt, soit 3,6 g/cm<sup>3</sup>. Cette valeur est comparable aux données de la littérature.

*Remarque : A partir de la surface spécifique  $S$  et de la masse volumique  $\rho$ , la formule  $S = 6/(\rho \cdot d)$  permet d'accéder à la valeur du diamètre des grains, en supposant des grains sphériques et non poreux. La surface spécifique du solide est de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g et sa masse volumique vaut environ 3,6 g/cm<sup>3</sup>. On trouve alors un diamètre moyen de 17 nm ce qui est en accord avec les observations MET.*

## II.2.5. Etude de la décomposition du solide par couplage ATG/SM

Des expériences de thermogravimétrie ont été réalisées sur l'hydroxosulfure de cobalt initial ainsi que sur l'oxydé, sous atmosphère inerte (hélium C, débit total 2 L.h<sup>-1</sup>) en programmation de température (10°C/min) jusqu'à 800°C.

La thermobalance est couplée à un spectromètre de masse afin de connaître les dégagements gazeux liés à la décomposition des solides.

Les phases présentes avant et après décomposition ont été identifiées par diffraction des rayons X.

La courbe de perte de masse de l'hydroxosulfure de cobalt et les dégagements gazeux correspondants sont représentés sur la figure 2-16 et la figure 2-17.

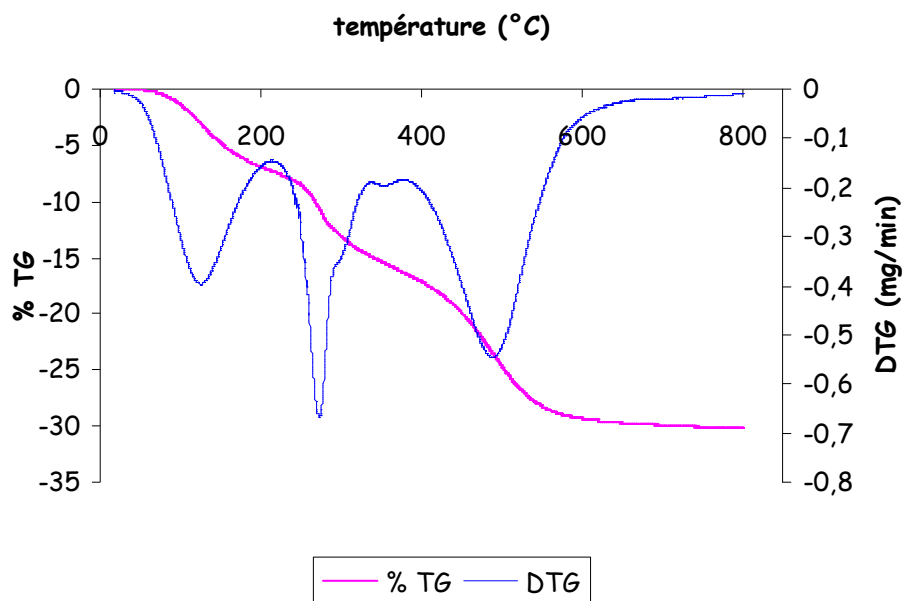


Figure 2-16 : Décomposition de l'hydroxosulfure de cobalt issu du lot 1

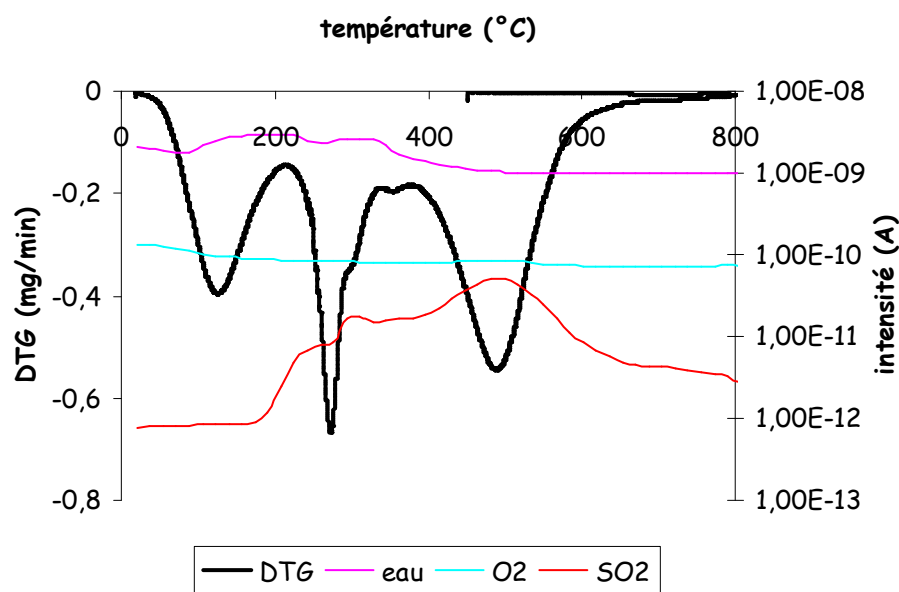


Figure 2-17 : Vitesse de perte masse et dégagements gazeux (spectrométrie de masse) du lot 1

Trois pertes de masse consécutives sont observées:

- vers 130°C, correspondant à une perte d'eau,
- vers 270°C, perte d'eau et de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>,
- vers 490°C, perte de dioxyde de soufre.

La première perte de masse (perte d'eau) pour le lot 1, est de l'ordre de 7,7% et la perte de masse totale est d'environ 30% par rapport à la masse initiale de solide. Cette valeur peut varier d'un lot à l'autre (cf. paragraphe II.2.2.1.).

La décomposition thermique d'un hydroxosulfure de cobalt (du lot 1) stocké pendant un mois dans un dessiccateur sous vide statique et celle d'un hydroxosulfure de cobalt oxydé volontairement ont été suivies par thermogravimétrie. Ces décompositions sont présentées sur la figure 2-18.

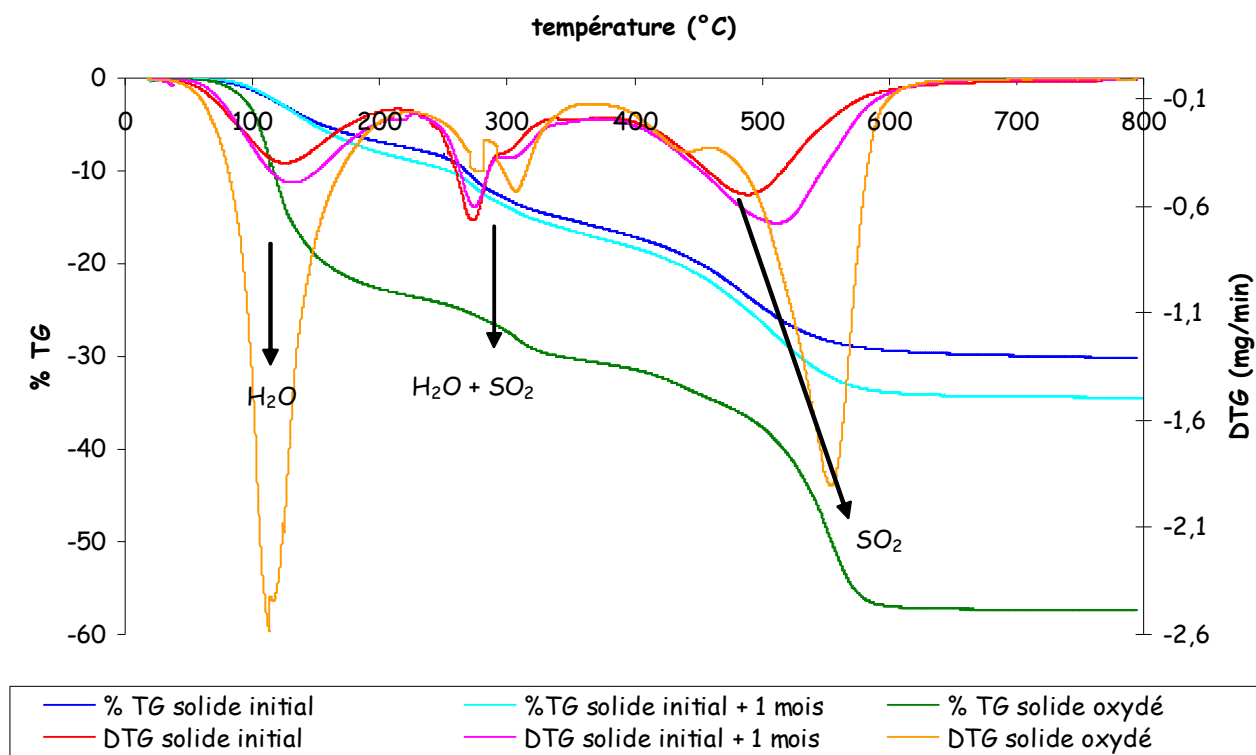


Figure 2-18 : Décompositions de l'hydroxosulfure de cobalt selon son état d'oxydation (issu du lot 1)

On note une augmentation de la perte de masse totale dans le cas du solide stocké un mois dans le dessiccateur et du solide oxydé. Cette perte de masse est due à une perte de masse d'eau (première perte) et de SO<sub>2</sub> (dernière perte) plus importantes, comme le montre le tableau 2-13. La deuxième perte de masse liée à la perte d'eau et de SO<sub>2</sub> n'est pas affectée quel que soit le solide analysé.

	H <sub>2</sub> O (%)	H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>2</sub> (%)	Δm total (%)
Lot 1 fraîchement synthétisé	7,7	10,0	16,1	30,3
Lot 1 + 1 mois	9,1	9,2	20,5	34,5
Lot 1 oxydé volontairement	23,7	9,3	38,3	57,3

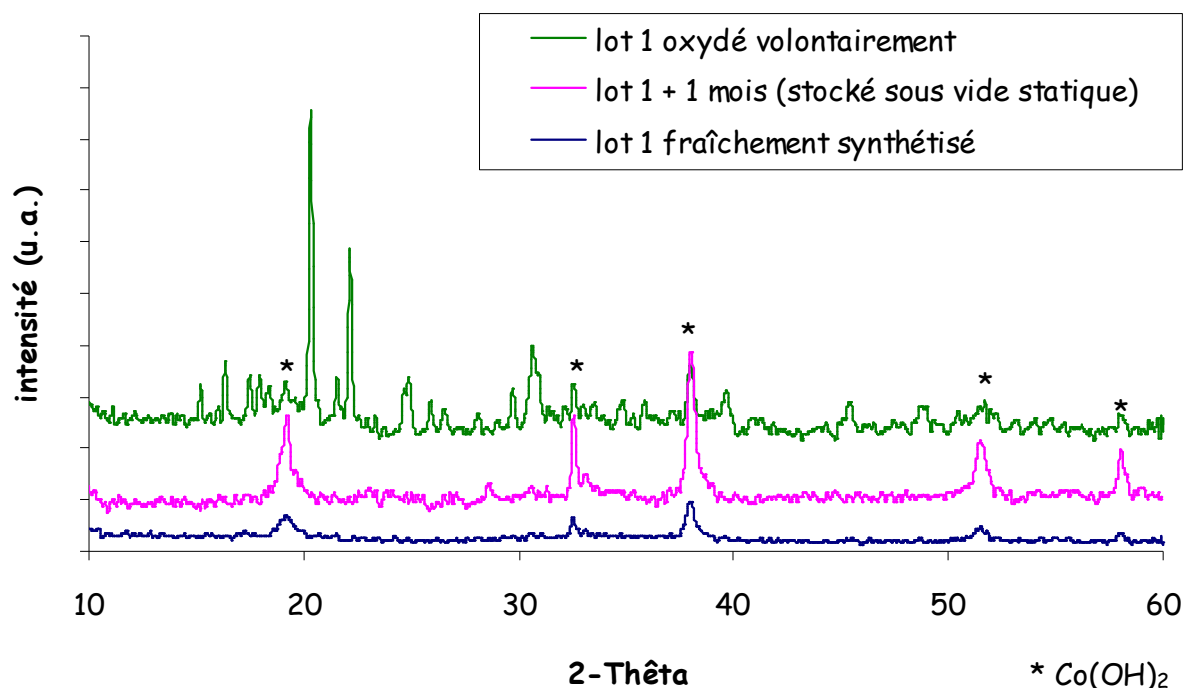
Tableau 2-13 : Pourcentages de perte de masse déterminés lors des décompositions de l'hydroxosulfure de cobalt selon son état d'oxydation

Ces résultats confirment que le solide stocké sous vide statique s'est oxydé, ce qui est en accord avec la valeur de surface spécifique plus faible (15 m<sup>2</sup>/g).

L'oxydation induit donc une augmentation du dégagement d'eau (faiblement liée ou physisorbée), de la dernière perte de SO<sub>2</sub> et une chute de surface spécifique.

Sur la figure 2-18, on note également un déplacement de la température du maximum de vitesse de perte de masse correspondant au dégagement de  $\text{SO}_2$ . En effet, plus le solide est oxydé, plus la température de départ de  $\text{SO}_2$  est élevée.

L'analyse des phases par diffraction des rayons X (figure 2-19) des trois solides précédents, montre la présence de la phase hydroxyde de cobalt. Le diffractogramme du solide oxydé volontairement présente également les raies du sulfate de cobalt, non observées sur le solide partiellement oxydé (lot 1 + 1 mois).



**Figure 2-19 : Diffractogrammes des hydroxosulfures de cobalt selon leur état d'oxydation**

Après décomposition de ces trois solides à  $800^\circ\text{C}$ , on observe les phases  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dans tous les cas (figure 2-20).

Or d'après la littérature <sup>[37]</sup>,  $\text{CoSO}_4$  et  $\text{Co(OH)}_2$  chauffés sous atmosphère inerte aboutissent à la formation de  $\text{CoO}$ . On peut donc en conclure que  $\text{Co}_9\text{S}_8$  provient de la transformation de la phase amorphe « hydroxosulfure » de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ .

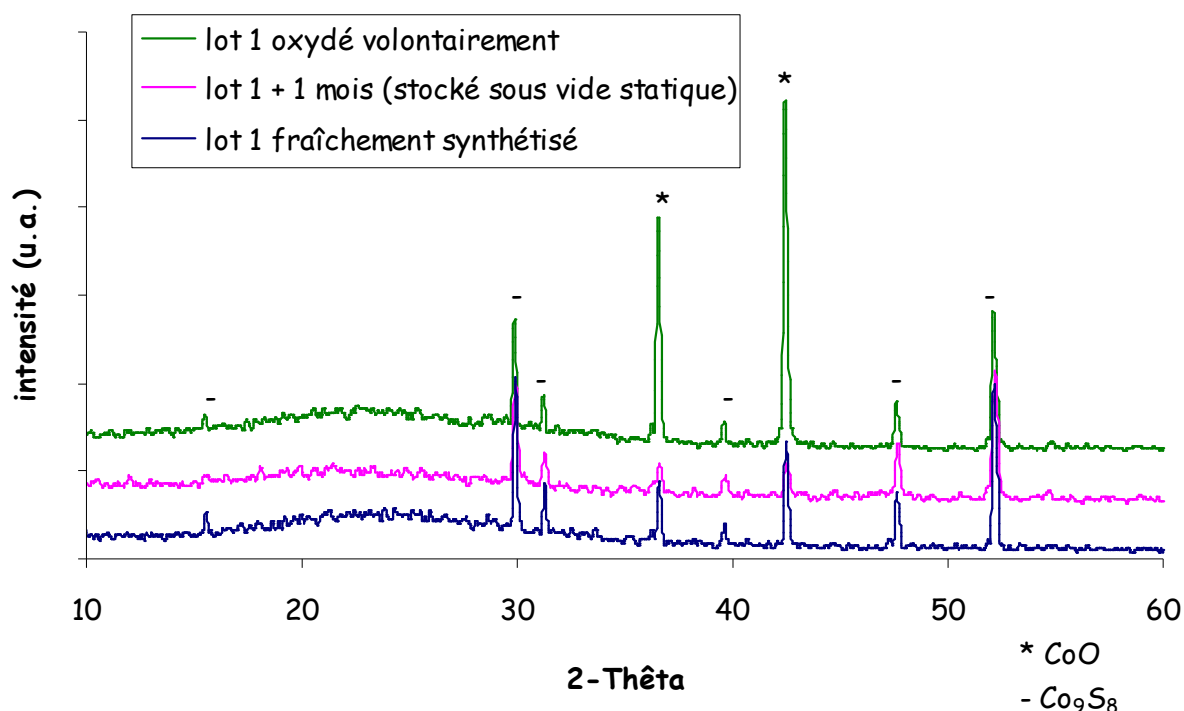


Figure 2-20 : Diffractogrammes des oxysulfures de cobalt initiaux et oxydés volontairement après décomposition (800°C)

*Remarque* : après décomposition à 800°C, le solide oxydé volontairement semble contenir une quantité de la phase CoO plus importante que celle de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Ceci serait dû au sulfate de cobalt présent avant décomposition.

### III. Conclusions

Les caractérisations mises en œuvre ont permis de mieux définir le solide. Les résultats RBS et ERDA indiquent que les synthèses sont reproductibles. L'hydroxosulfure de cobalt a une surface spécifique d'environ 100 m<sup>2</sup>/g. De plus, il est majoritairement amorphe d'après la diffraction des rayons X et est accompagné d'une faible quantité de Co(OH)<sub>2</sub>. Sa décomposition aboutit à la formation de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> avec dégagement d'eau et de dioxyde de soufre, l'hydroxyde de cobalt se décomposant en CoO. Nous n'avons pas pu déterminer avec précision la composition exacte du solide, néanmoins, nous avons adopté l'approximation proposée par S. Camaro et C. Loussot, c'est-à-dire CoSOH plus ou moins hydraté selon les synthèses <sup>[3,4]</sup>.

De plus, le solide est très sensible à l'air puisqu'il évolue même lorsqu'il est stocké dans un dessiccateur sous vide. Par la suite, les conditions de stockage ont été améliorées, en conservant le solide directement après sa synthèse dans des ampoules scellées sous gaz inerte ou sous vide dynamique. L'oxydation de CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub> conduit à la formation de sulfate de cobalt hexa-hydraté avec probablement une morphologie tubulaire. Elle induit une chute de surface spécifique et une augmentation du diamètre des pores.





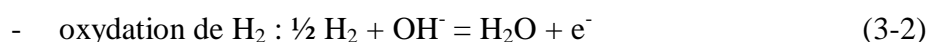
## Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

Dans le cadre de la thèse de P. Bernat <sup>[2]</sup>, les échantillons bitumeux irradiés ont confirmé que la réduction importante de la production d'hydrogène devait être attribuée à la présence de sulfure de cobalt dans les sels de co-précipitation du procédé de décontamination des effluents liquides. Deux hypothèses avaient été avancées par P. Bernat pour expliquer « l'effet CoS » :

- CoS « consomme » l'hydrogène moléculaire après sa formation en agissant comme catalyseur d'une réaction d'hydrogénation,
- CoS inhibe la formation de l'hydrogène moléculaire en piégeant les radicaux créés par les rayonnements ionisants évitant ainsi les réactions de propagation qui conduisent à la production d'H<sub>2</sub>.

Les études les plus récentes sur ce phénomène ont été menées par S. Camaro et al. <sup>[3]</sup>, et dans le cadre de la thèse de C. Loussot <sup>[4]</sup>.

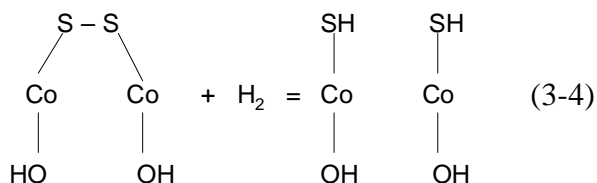
♦ Selon S. Camaro et al. <sup>[3]</sup>, CoS(OH) piège spontanément et efficacement, dès la température ambiante, l'hydrogène par interaction gaz-solide selon un mécanisme d'oxydo-réduction transformant le composé en CoS et l'hydrogène en H<sub>2</sub>O selon les réactions suivantes :



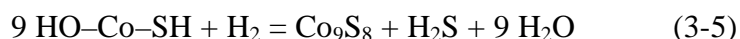
La phase CoS n'a jamais été observée dans nos expériences, ni dans celles de C. Loussot. Ce mécanisme semble donc peu probable, d'autant plus qu'il fait intervenir à la fois des électrons, des ions et des phases solides.

♦ L'équipe de l'IRC <sup>[4]</sup> suggère que le piégeage de l'hydrogène s'opère en deux étapes selon la pression d'hydrogène :

- à faible pression,  $P < 1,3.10^5$  Pa, c'est-à-dire, lorsque la limite de consommation d'hydrogène par le solide n'est pas atteinte, il y a ouverture des ponts S-S selon la réaction (3-4) sans formation de sulfure de cobalt. Le solide obtenu reste donc amorphe :



- aux pressions plus fortes,  $P > 1,3 \cdot 10^5$  Pa, une réaction chimique se produit après ouverture des ponts S-S lorsque le solide est saturé en hydrogène, soit pour une consommation de 0,5 mole d'hydrogène par mole de CoSOH :



La capacité de piégeage de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  est de 0,5 mole d'hydrogène par mole de composé <sup>[3,4]</sup>.

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à l'étude de l'effet de l'hydroxosulfure de cobalt sur la production d'hydrogène sous irradiation. Nous répondrons aux hypothèses proposées par P. Bernat, puis nous exposerons les hypothèses de ce travail.

Dans un second temps, nous porterons notre attention sur l'interaction directe entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène pur. Dans cette partie, l'influence de la pression d'hydrogène aussi bien en condition statique (manométrie) qu'en condition dynamique (thermogravimétrie) a été étudiée. Le solide a été caractérisé après interaction avec l'hydrogène par DRX, spectroscopies infrarouge et Raman, BET, MET, ERDA/RBS ; et le gaz a été analysé par spectrométrie de masse. De plus, divers modèles ont été testés, comme la dissolution et l'adsorption, afin d'expliquer le phénomène d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène.

La dernière partie se rapporte à l'étude de l'effet de la température dans des expériences de thermogravimétrie sous flux d'un mélange  $\text{H}_2$ -He à température constante (domaine de température étudié : 20-210°C).

Les résultats ont été exploités en fonction des hypothèses « d'adsorption » et de réaction chimique proposées par C. Lousot.

***Partie A : Irradiations d'hydrocarbures en  
présence de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$***

## ***I. Rappel des résultats de C. Lousot<sup>[4]</sup>***

Dans le cadre de la collaboration IRSN/IRC/IPNL/ENSMSE, l'équipe de l'IRC a été chargée de conduire les expériences sous rayonnement  $\gamma$  sur des molécules organiques modèles en présence et en absence de solide afin de comprendre le rôle du sulfure de cobalt sur la production d'hydrogène radiolytique.

Les deux hypothèses avancées par P. Bernat pour expliquer « l'effet CoS » ont été étudiées sous rayonnement  $\gamma$  (source de  $^{60}\text{Co}$ ).

### **I.1. Catalyseur d'hydrogénation ?**

L'irradiation par un rayonnement gamma du mélange dodécane ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ) et méthylnaphtalène ( $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ ) en proportion 95/5 (en volume) a été effectuée en présence de différents solides :  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{RuS}_2$  et  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ .  $\text{RuS}_2$  et  $\text{MoS}_2$  sont connus comme étant de bons catalyseurs d'hydrogénation. Si l'hydroxosulfure de cobalt agit comme catalyseur d'hydrogénation, l'analyse de la phase organique doit présenter des produits d'hydrogénation du méthylnaphtalène.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence, quelle que soit la dose d'irradiation (entre 0,3 et 2 MGy) :

- l'efficacité de l'hydroxosulfure de cobalt sur l'inhibition de la production d'hydrogène par rapport aux autres solides,
- qu'il n'y avait aucun produit d'hydrogénation du méthylnaphtalène lors de l'analyse de la phase organique après irradiation,
- qu'il n'y avait pas d'évolution significative de la structure et de la morphologie des quatre solides étudiés.

**L'hypothèse d'une réaction d'hydrogénation catalysée par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  a donc été rejetée.**

### **I.2. Intercepteur de radicaux ?**

L'effet de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  sur les radicaux formés lors de la radiolyse des hydrocarbures a été étudié sur des mélanges dodécane- $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  pour des doses variant de 0,3 à 4 MGy. Si l'hydroxosulfure de cobalt est un intercepteur de radicaux, les quantités d'alcènes, de produits lourds et d'hydrogène formés par radiolyse doivent diminuer en sa présence.

L'analyse des phases organiques montre que les compositions et les quantités des alcènes et des produits lourds formés sont strictement identiques en présence et en absence de solide. Seule la production d'hydrogène diminue en présence de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ .

**Les expériences réalisées permettent donc de conclure que le solide n'est pas un intercepteur de radicaux.**

### **I.3. Conclusion**

**L'ensemble des expériences conduites par l'équipe de l'IRC a permis de montrer que la phase organique irradiée joue le rôle d'une source d'hydrogène et que le solide piège l'hydrogène en présence ou en absence d'irradiation  $\gamma$ .**

Il est cependant nécessaire de vérifier également ces observations pour des irradiations par des particules chargées.

## ***II. Irradiations du système « hydrocarbures+ $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ » par des protons***

### **II.1. Analyse de la phase gazeuse**

Plusieurs expériences d'irradiation par des protons du système « propane- $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  » (pastilles d'environ 150 mg) ont été conduites. Dans le cas d'irradiation par des protons, le débit de dose est relativement important (50 MGy/h). Des doses comprises entre 0,6 et 3,6 MGy sont donc obtenues entre 30 minutes et 4 heures respectivement. A titre de comparaison, le débit de dose utilisé par l'équipe de l'IRC était de l'ordre de 1,8 kGy/h. Une dose de 2 MGy représente environ 2 mois d'irradiation.

La phase gazeuse est analysée par chromatographie en phase gazeuse immédiatement après irradiation, et pour différentes durées après irradiation.

Dans le cas d'irradiation par des protons, l'ajustement de la pression du gaz irradié permet d'irradier ou non le solide. Deux configurations ont donc été utilisées :

- irradiation à 1000 hPa de propane en présence de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  : à cette pression, le parcours des protons est inférieur à la longueur de la cellule. Les protons vont donc s'arrêter dans le propane. Les expériences menées à cette pression de propane ont permis d'étudier l'effet de la pression d'hydrogène pour des doses reçues par le propane variant de 0,6 à 3,6 MGy (puisque plus la dose augmente, plus la quantité d'hydrogène formé augmente),

- irradiation à 350 hPa de propane en présence de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  : à cette pression, le parcours des protons est supérieur à la longueur de la cellule. Les protons vont donc s'arrêter dans le solide. Les expériences menées à cette pression de propane ont permis d'observer un éventuel effet de l'irradiation du solide pour des doses reçues par le propane variant de 0,6 à 3,6 MGy.

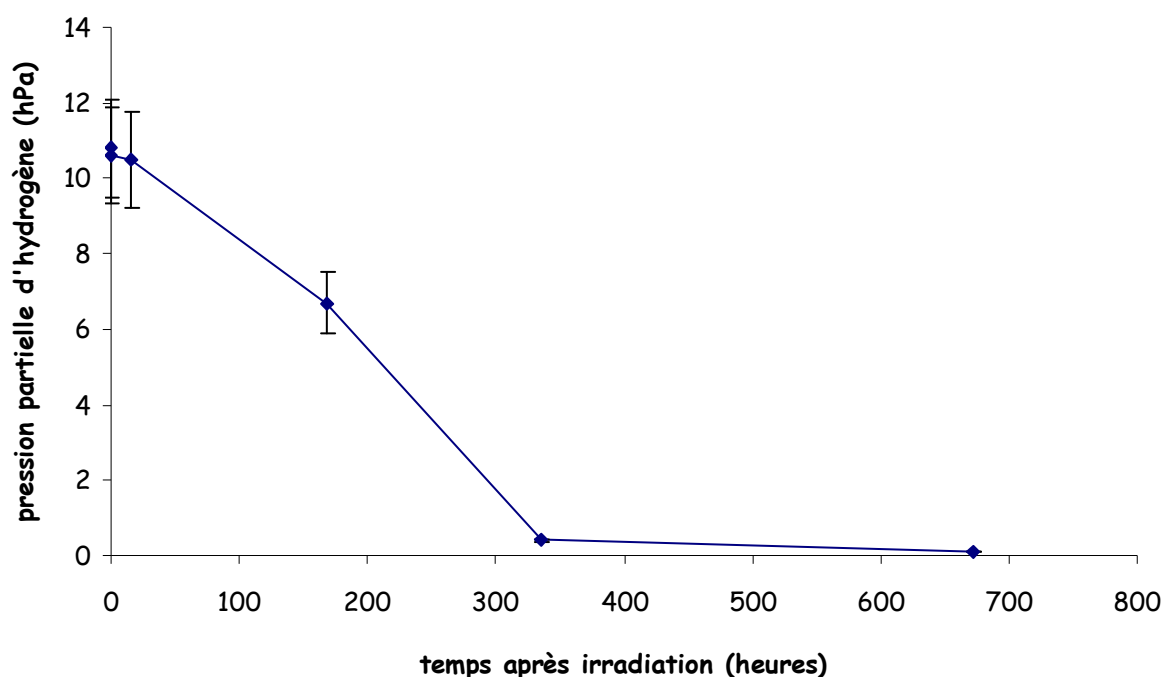
Les résultats sont reportés dans le tableau 3A-1 pour des irradiations du propane à une pression initiale de 1000 hPa et une dose de 0,6 MGy.

Présence de $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$	Temps attendu après l'irradiation pour faire l'analyse CPG	Pression partielle d'hydrogène résiduel (hPa)
Non	0	10,8
Oui	0	10,6
Oui	15 h	10,5
Oui	1 semaine	6,7
Oui	2 semaines	0,4
Oui	4 semaines	0,1

**Tableau 3A-1 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène lors de l'irradiation de 1000 hPa de propane en présence de  $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$  à une dose de 0,6 MGy.**

Immédiatement et 15 heures après l'irradiation, les variations de la pression partielle d'hydrogène résiduel ne sont pas significatives. Par contre, après deux semaines de contact entre le mélange gazeux irradié et  $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ , la pression a considérablement diminué.

La figure 3A-1 montre l'évolution de la pression partielle d'hydrogène (valeurs de pression partielle du tableau 3A-1) dans la cellule d'irradiation en fonction du temps : la pression partielle d'hydrogène diminue progressivement au cours du temps. Au bout de deux semaines environ, elle n'évolue pratiquement plus.



**Figure 3A-1 : Evolution de la pression partielle d'hydrogène (valeurs de pressions partielles du tableau 3A-1) dans la cellule d'irradiation en fonction du temps pour différents échantillons**

Cela correspond à une diminution de  $5,6 \cdot 10^{-3}$  moles d'hydrogène par mole de  $\text{CoSOH}$  (en considérant que  $x = y = z = 1$ ) en une semaine et de 0,016 moles d'hydrogène par mole de  $\text{CoSOH}$  en un mois. On constate que l'inhibition de la production d'hydrogène semble être un phénomène relativement lent puisque même après 15 heures de contact, la quantité d'hydrogène n'a quasiment pas varié dans ces conditions expérimentales (11 hPa d'hydrogène initial).

Les chromatogrammes correspondant à l'analyse des hydrocarbures formés au cours de la radiolyse du propane sont présentés sur la figure 3A-2.



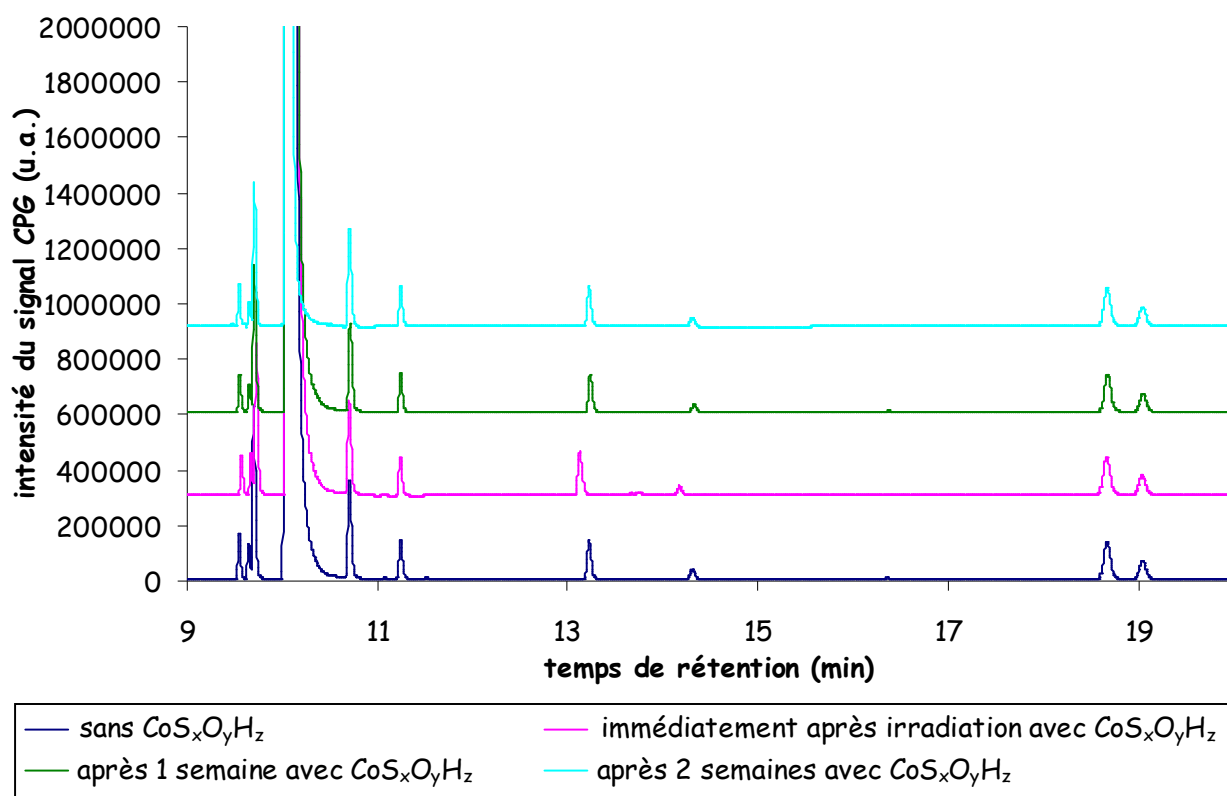


Figure 3A-2 : Analyse chromatographique des hydrocarbures formés lors de l'irradiation de 1000 hPa de propane en présence de  $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$  à une dose de 0,6 MGy

Les chromatogrammes obtenus sont strictement identiques, en présence ou en absence de solide, immédiatement ou deux semaines après l'irradiation du propane.

La composition de la phase organique n'est pas modifiée et les quantités d'hydrocarbures produits sont toujours les mêmes avec ou sans hydroxosulfure de cobalt et quelle que soit la durée de contact entre le gaz irradié et le solide.

D'après ces expériences, on confirme que l'hydroxosulfure de cobalt diminue la formation d'hydrogène radiolytique mais n'agit pas en tant que catalyseur d'une réaction d'hydrogénation. De plus, dans les expériences d'irradiation, les phénomènes d'irradiation et d'inhibition d'hydrogène peuvent être découplés puisque ces deux phénomènes se produisent selon des constantes de temps très différentes : en effet, il y a d'abord production rapide d'hydrogène radiolytique par irradiation à fort débit de dose (une dose de 0,6 MGy est obtenue en 45 minutes), puis lente diminution de la quantité d'hydrogène formé (au minimum une semaine). L'hydroxosulfure de cobalt n'est donc pas non plus un intercepteur de radicaux puisque la durée de vie des radicaux est comprise entre  $10^{-12}$  et  $10^{-5}$  seconde. Le solide agit donc directement sur l'hydrogène moléculaire. Enfin, il ne semble pas nécessaire d'irradier le solide pour diminuer la production d'hydrogène issue de l'irradiation de molécules organiques.

Nous sommes donc arrivés à la même conclusion que celle proposée par l'IRC et S. Camaro et al., selon laquelle l'hydroxosulfure de cobalt pourrait agir comme un « piège à hydrogène ». Dans le cas où l'hydroxosulfure de cobalt « fixe » l'hydrogène, il peut s'agir de divers phénomènes comme une adsorption, absorption, ou dissolution, ou une réaction chimique. Par la suite, les termes « piégeage » ou « sorption » ou « stockage » d'hydrogène seront utilisés sans pouvoir encore préciser exactement la nature du phénomène.

Afin d'augmenter la quantité d'hydrogène produit, nous avons travaillé à des doses plus importantes. De plus, immédiatement après irradiation il n'y a pas de fixation de l'hydrogène produit par radiolyse du propane. Les chromatographies réalisées immédiatement après irradiation donnent accès à la quantité initiale d'hydrogène formé. De plus, il faut un certain « temps de contact » (au moins deux semaines) entre le gaz irradié et le solide pour permettre à celui-ci d'emmagasiner l'hydrogène dans nos conditions expérimentales. La quantité d'hydrogène fixé par le solide est déduite de la différence entre la pression initiale d'hydrogène et la pression finale d'hydrogène, (c'est-à-dire lorsque la pression d'hydrogène n'évolue plus).

La figure 3A-3 présente les quantités d'hydrogène fixées par le solide après irradiation du propane (solide irradié ou non) pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 3,5 à 55 mbar. Les losanges correspondent au solide irradié et les carrés au solide non irradié.

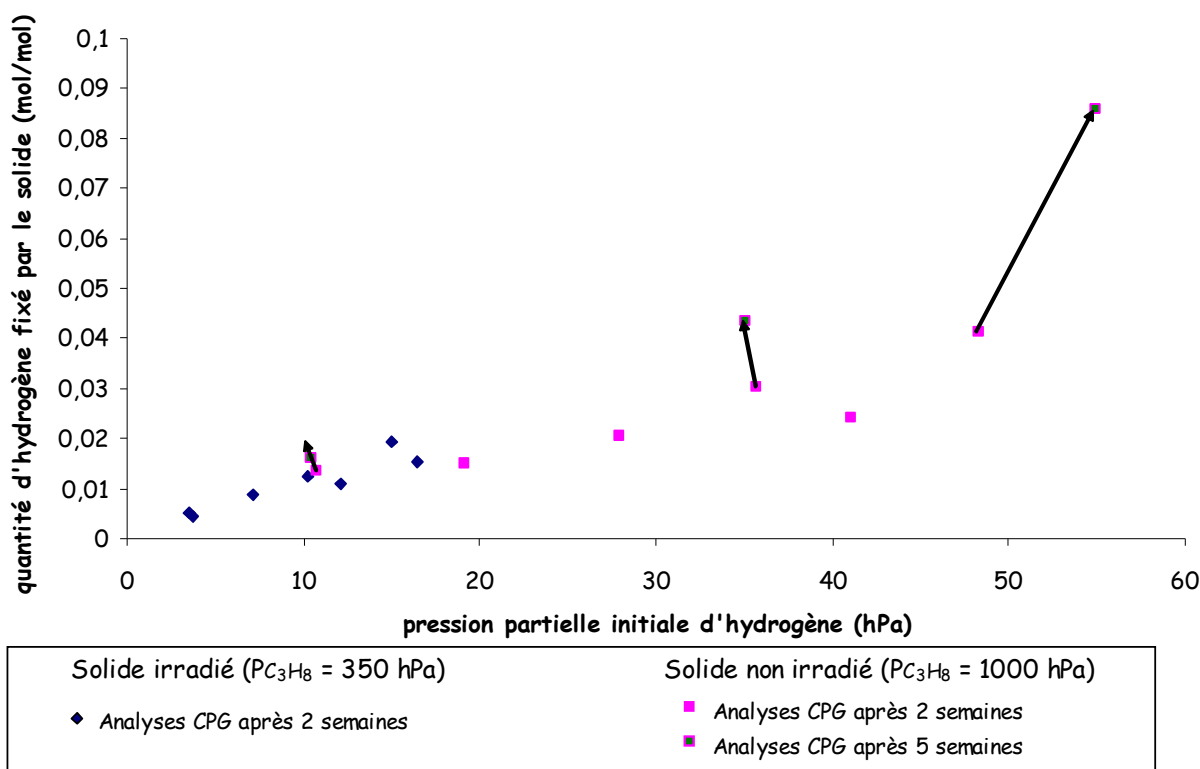


Figure 3A-3 : Consommation d'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  en fonction de la pression initiale d'hydrogène

Pour des pressions inférieures à 20 hPa, deux semaines de « contact » entre le solide et le gaz irradié sont suffisantes tandis que pour des pressions supérieures, la consommation d'hydrogène n'est pas terminée. En effet, pour des pressions initiales d'hydrogène de l'ordre de 35 et 55 hPa, au bout de cinq semaines de « contact » entre le solide et le gaz irradié, la pression finale n'est pas la même qu'après deux semaines. Le temps de piégeage d'hydrogène augmente donc avec la pression initiale d'hydrogène, dans ce domaine de pressions (inférieures à 55 hPa).

Les valeurs de pression obtenues pour le solide irradié et pour le solide non irradié après cinq semaines de « contact », où la pression finale d'hydrogène est stable, ont été conservées et sont reportées sur la figure 3A-4.

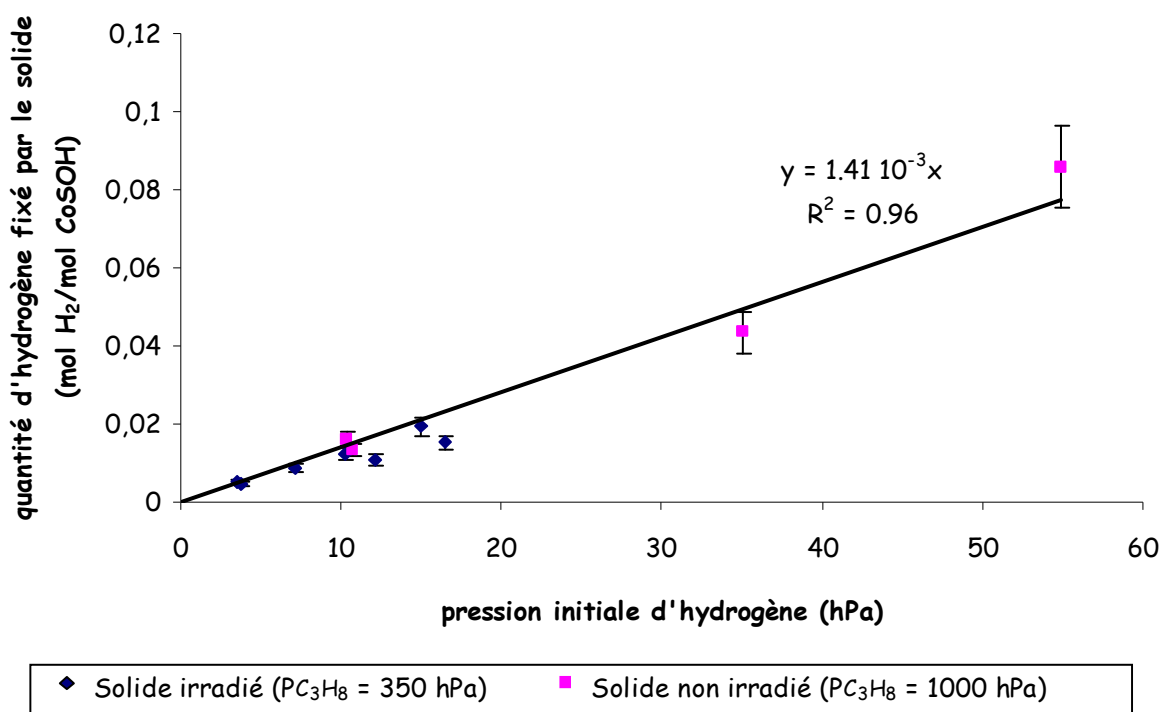


Figure 3A-4 : Consommation d'hydrogène par CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub> en fonction de la pression initiale d'hydrogène lorsque la pression finale d'hydrogène est stable

Plusieurs informations peuvent être dégagées de cette figure :

- il n'y a pas d'influence de l'irradiation du solide, puisque pour une même pression initiale d'hydrogène (10 hPa), la consommation d'hydrogène vaut environ 0,017 mole d'hydrogène par mole de CoSOH, pour un solide irradié comme pour un solide non irradié par des protons,
- il existe une proportionnalité entre la consommation d'hydrogène par l'hydroxosulfure de cobalt et la pression initiale d'hydrogène pour des pressions initiales d'hydrogène inférieures à 60 hPa,

- les points obtenus pour 10 hPa d'hydrogène lorsque le solide n'est pas irradié ont été obtenus avec deux lots différents (6 et 8). Ces lots ont subi un séchage différent (tableau 2-3, l'un a été séché sous azote et l'autre sous vide). Il n'y a donc pas d'influence des conditions de synthèse sur la capacité de piégeage de l'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ .

La figure 3A-4 ne présente pas de palier de saturation, ce qui est cohérent avec les travaux de C. Loussot qui ont mis en évidence un palier de saturation pour environ 0,5 mole d'hydrogène par mole de cobalt. Il faudrait pouvoir augmenter la pression initiale d'hydrogène afin de connaître la limite de consommation d'hydrogène par le solide, ce qui n'est pas réalisable en cellule d'irradiation.

Nous avons également mesuré par CPG la pression des hydrocarbures présents après irradiation, les résultats sont présentés sur la figure 3A-5.

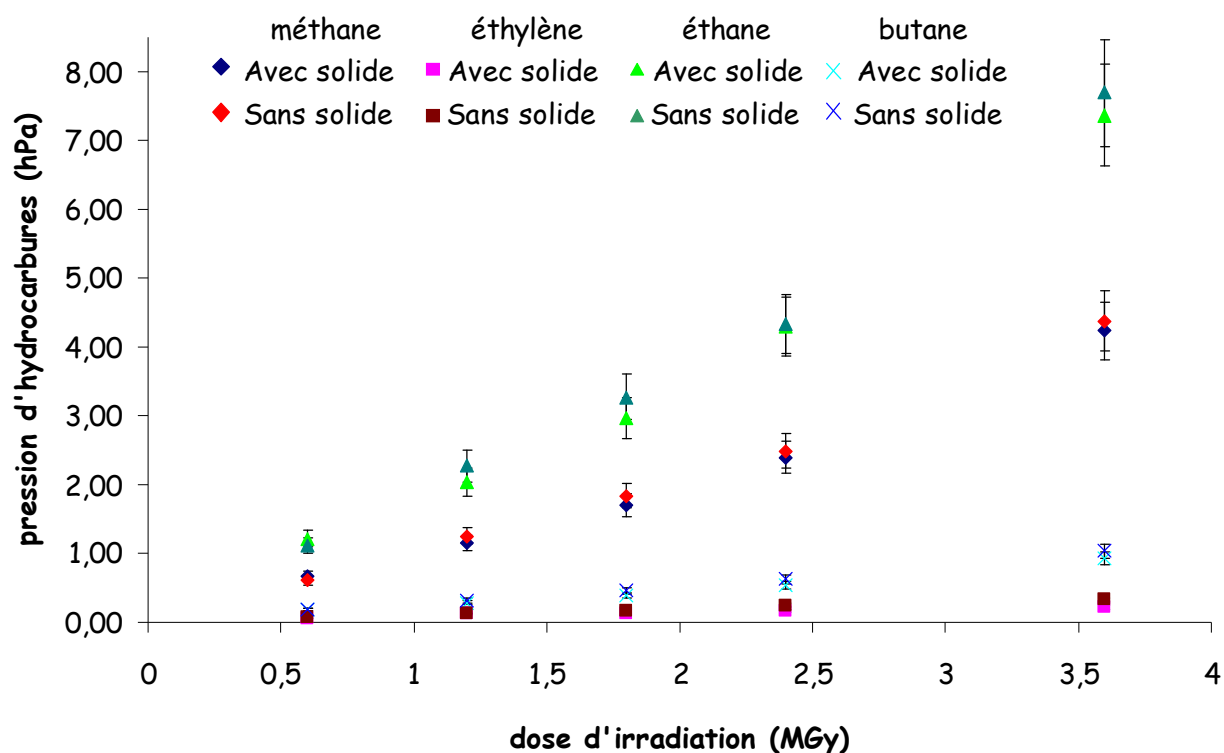


Figure 3A-5 : Pressions d'hydrocarbures déterminées par CPG pour différentes doses d'irradiation et à une pression initiale de propane de 350 mbar en présence de  $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$

Cette figure montre que la quantité d'hydrocarbures formés après irradiation du système propane- $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  augmente avec la dose d'irradiation de la même façon que lors de l'irradiation du propane seul. De plus, ces analyses confirment que le solide n'a aucune influence sur les produits organiques formés.

## II.2. Caractérisations du solide

Dans la mesure où la phase organique n'est pas modifiée après interaction entre le solide et l'hydrogène, les solides ont été caractérisés après irradiation par diffraction des rayons X et par spectroscopies infrarouge et Raman afin d'observer d'éventuelles modifications du solide. On rappelle que certaines évolutions des échantillons peuvent être dues à l'oxydation du solide lors des remises à l'air.

### II.2.1. Diffraction des rayons X

Après irradiation, les échantillons ont été laissés au contact de l'hydrogène produit par radiolyse pendant 2 ou 5 semaines selon les doses d'irradiation. A l'issue de ces expériences, ces solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 3A-6.

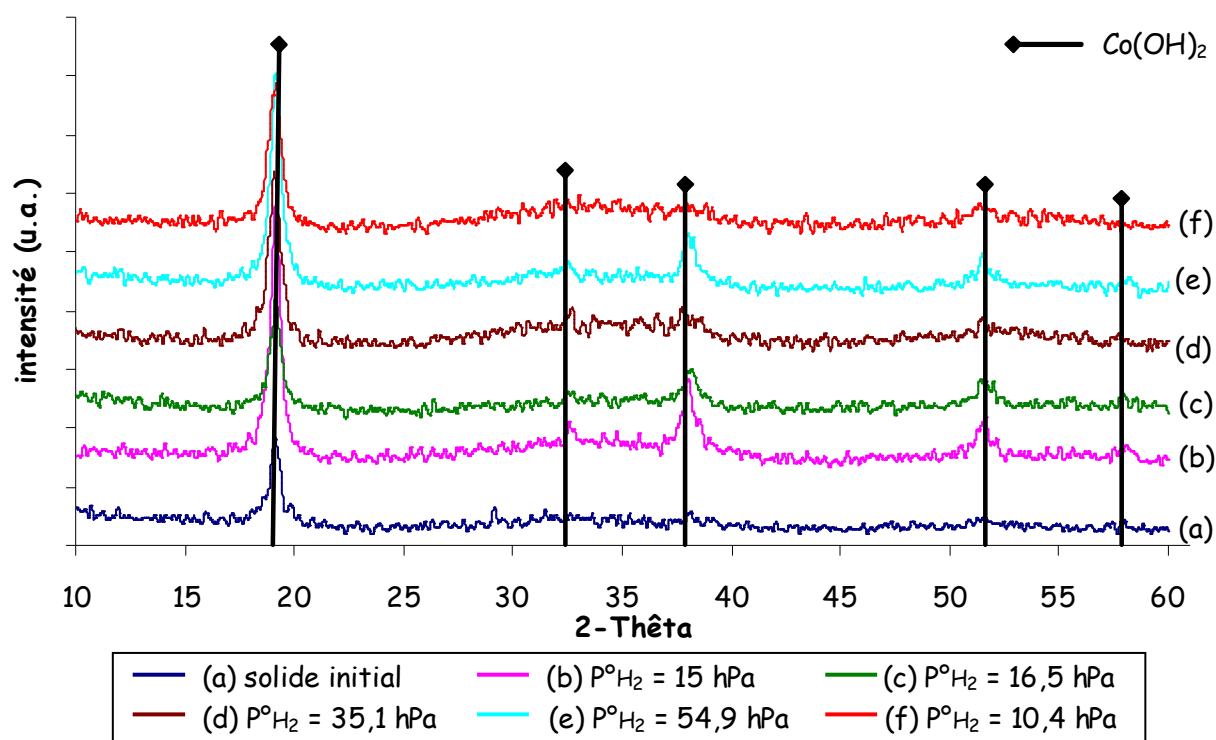


Figure 3A-6 : Diffractogrammes des solides après interaction avec l'hydrogène de radiolyse

Tous ces diffractogrammes révèlent la présence d'hydroxyde de cobalt et montrent que le solide n'a pas subi de modification structurale après interaction avec l'hydrogène par rapport au solide initial, pour des pressions partielles initiales d'hydrogène inférieures à 55 hPa.

## II.2.2. Spectroscopie infrarouge

La figure 3A-7 présente les spectres infrarouges obtenus pour des solides irradiés ou non sous différentes pressions partielles d'hydrogène.

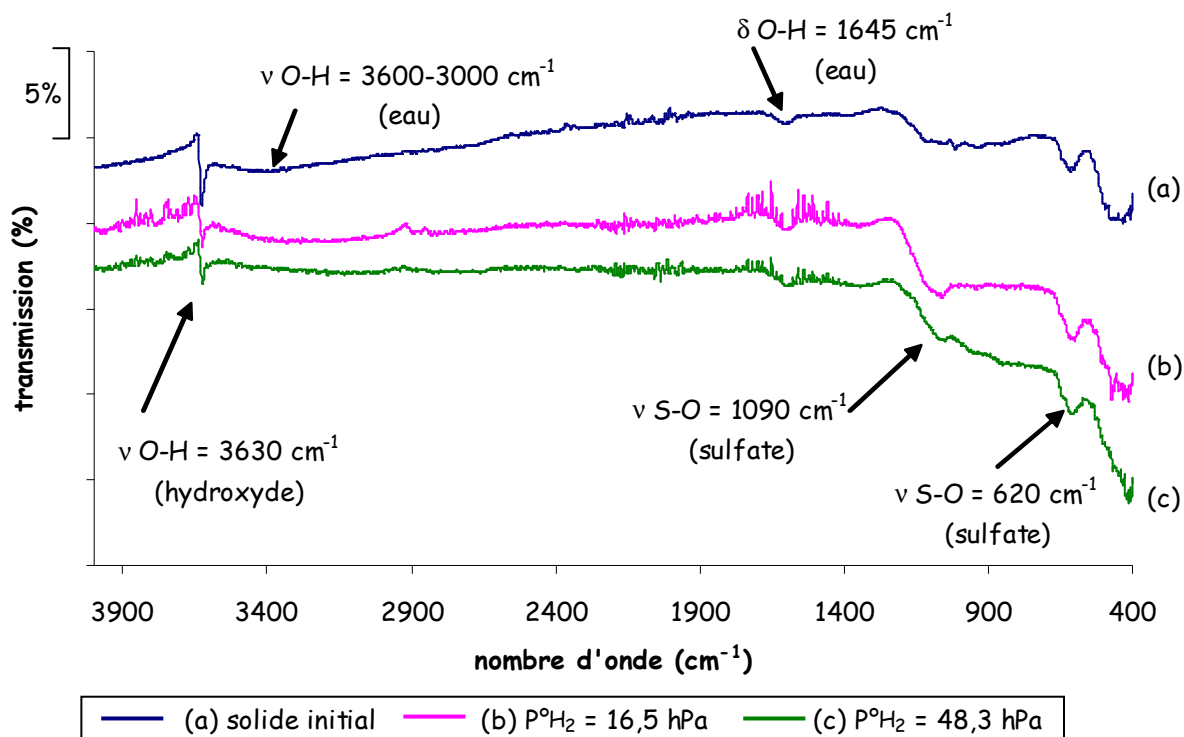


Figure 3A-7 : Spectres infrarouge obtenus pour des solides irradiés ou non à différentes pressions d'hydrogène

Une très légère diminution de l'intensité de la bande de vibration des liaisons O-H de type hydroxyde est observée. On note également une augmentation de la bande de vibration des liaisons S-O type sulfate. Cette augmentation est probablement due aux mises à l'air successives lors des différentes manipulations du solide.

Afin de compléter les informations obtenues par spectroscopie infrarouge, des analyses par spectroscopie Raman ont été entreprises.

## II.2.3. Spectroscopie Raman

Sous l'effet de la puissance du faisceau laser du spectromètre Raman, le solide s'échauffe et se transforme sous air en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et sous vide en  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Il faut donc au préalable déterminer la puissance et le temps de comptage adaptés afin d'obtenir le spectre « réel » du solide sans induire sa transformation. Les mises au point des analyses sont présentées dans l'annexe D.

Les conditions de travail optimales en spectroscopie Raman sont les suivantes :

- puissance du faisceau laser : 2 mW,
- durée d'acquisition : 120 secondes.

La figure 3A-8 présente les résultats obtenus par spectrométrie Raman pour différentes zones d'un solide irradié à 3,6 MGy, un échantillon de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  de référence et le solide initial. Après piégeage d'hydrogène, la composition du solide semble très hétérogène et on note dans certaines régions du solide, l'apparition de bandes à 686, 519 et 477  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Cependant, le spectre obtenu avec le  $\text{Co}_9\text{S}_8$  de référence présente ces mêmes bandes, ce qui révèle son oxydation rapide sous le faisceau laser en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ainsi, ces spectres suggèrent que l'hydroxosulfure de cobalt se transforme partiellement en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  par réaction avec l'hydrogène (*cf. thèse de C. Loussot* <sup>[4]</sup>). Ce résultat sera confirmé ultérieurement à l'aide d'une cellule Raman, sans remise à l'air du solide (*cf. paragraphe IV.1.3.3. partie B*).

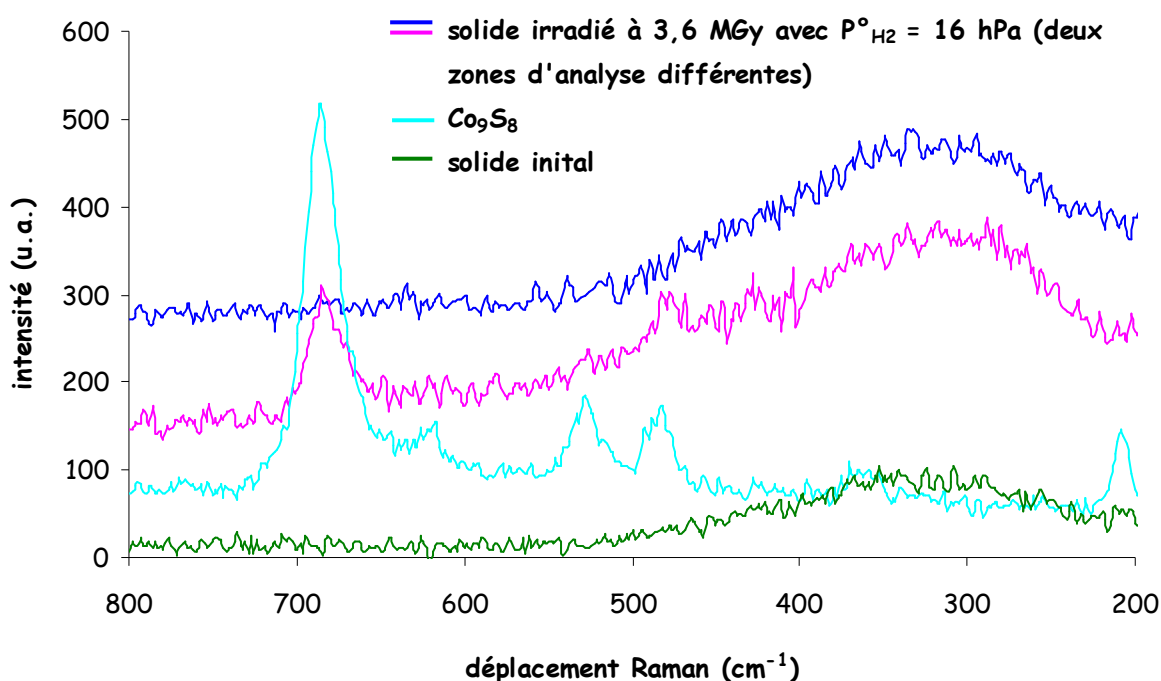


Figure 3A-8 : Spectres Raman obtenus pour différentes zones du solide irradié à 3,6 MGy en présence de 16 hPa d'hydrogène initial

La figure 3A-9 présente les spectres Raman obtenus pour les solides irradiés ou non selon différentes doses (donc différentes pressions d'hydrogène) après interaction avec l'hydrogène radiolytique ainsi que les spectres du solide initial et d'un échantillon de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  de référence.

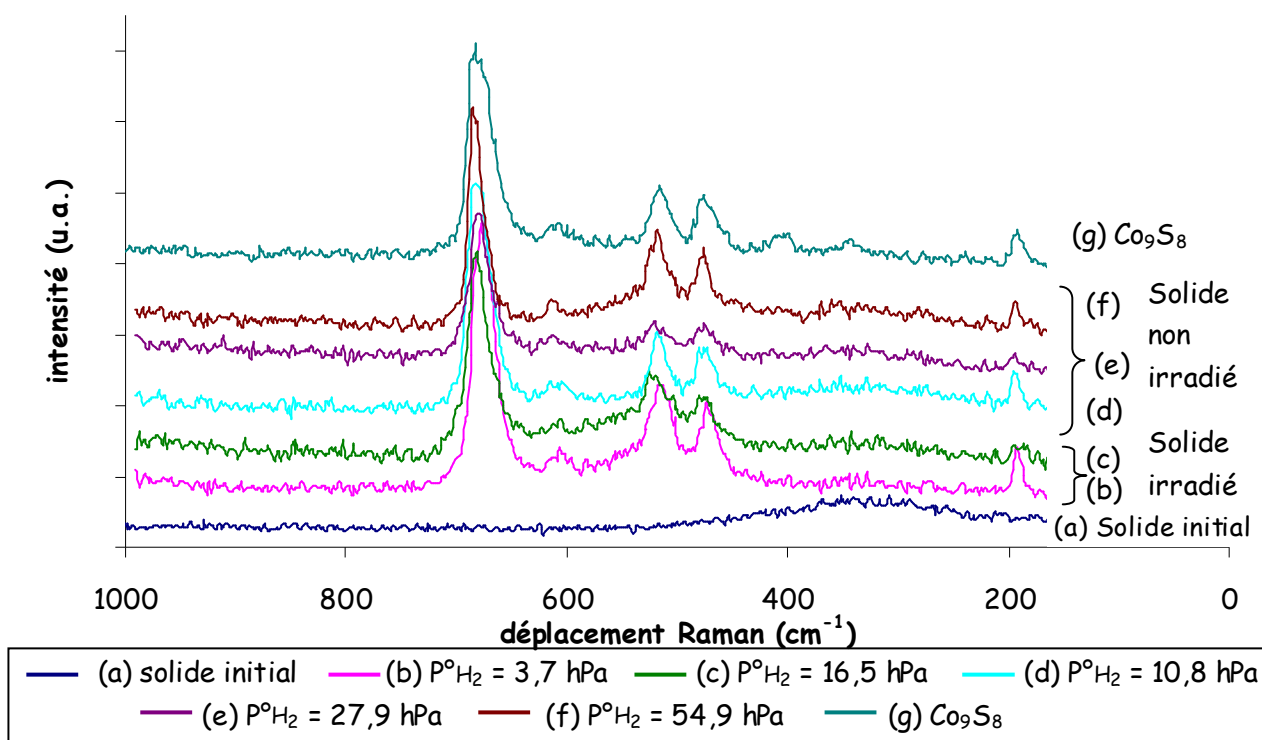


Figure 3A-9 : Spectres Raman des solides irradiés ou non après interaction avec différentes pressions initiales d'hydrogène et comparaison avec le solide initial et  $\text{Co}_9\text{S}_8$

Les solides après interaction avec l'hydrogène et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  de références présentent tous la phase «  $\text{Co}_3\text{O}_4$  », issue de l'oxydation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Cependant, la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  n'a pas été observée par DRX, ce qui laisse supposer qu'elle est présente en très faible quantité (inférieure à quelques pourcents étant donné la sensibilité de la technique DRX) ou qu'elle est mal cristallisée.

### II.3. Conclusion

D'après ces expériences, l'hydroxosulfure de cobalt agit bien comme un piège à hydrogène. Par contre, la nature de l'interaction à l'origine du piégeage n'a pas pu être déterminée.

Cependant plusieurs informations ont été dégagées :

- il existe une proportionnalité entre la pression d'hydrogène initiale et la quantité d'hydrogène fixé par le solide, pour des pressions initiales d'hydrogène inférieures à 60 hPa,
- l'irradiation du solide n'a aucune influence sur le stockage d'hydrogène,
- la quantité de la phase hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  semble diminuer avec la consommation d'hydrogène,
- après stockage d'hydrogène, on observe, uniquement par spectroscopie Raman, l'apparition d'une nouvelle phase,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui provient de l'oxydation du sulfure de cobalt  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sous air et sous faisceau laser. La composition du solide paraît de plus, très hétérogène.



### **III. Conclusions**

Les expériences d'irradiation par les protons ont fourni la preuve directe de la consommation de l'hydrogène par le solide, même en absence d'irradiation du solide. En effet, dans ces expériences, l'hydrogène est d'abord produit par l'irradiation à fort débit de dose, puis lentement consommé par le solide. Il y a donc en présence deux phénomènes aux constantes de temps très différentes : production d'hydrogène par radiolyse puis consommation de ce gaz par interaction avec le solide.

Le solide n'est pas un catalyseur d'hydrogénation des hydrocarbures insaturés présents dans la phase gazeuse et ni un intercepteur de radicaux. De plus, il existe une proportionnalité entre la pression d'hydrogène initiale et la quantité d'hydrogène stocké, pour des pressions initiales d'hydrogène inférieures à 60 hPa.

Il semble également que le solide se transforme durant le piégeage d'hydrogène : une légère diminution des signaux dus à la phase hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (observée par spectroscopie infrarouge) et une formation de la phase sulfure de cobalt  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (mise en évidence uniquement par spectroscopie Raman) pour toutes les pressions partielles d'hydrogène, ont été observées.

Les expériences présentées dans la partie B ont été effectuées en plaçant le solide directement en contact avec l'hydrogène et en absence d'irradiation. En effet, l'irradiation du solide ne modifie pas la quantité d'hydrogène fixé. Afin de préciser les processus responsables de la consommation d'hydrogène par le solide, il est donc nécessaire d'utiliser un système beaucoup plus simple.

### **IV. Interaction entre l'hydrogène et $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ : hypothèses de travail**

Suite aux expériences sous irradiation par des protons, nous avons conclu que l'hydroxosulfure de cobalt agissait comme un piège à hydrogène. Dans ce qui suit, nous allons chercher à préciser la nature de cette interaction.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises :

- l'hydroxosulfure de cobalt peut agir en tant qu'adsorbant comme par exemple, les nanotubes de carbone pour le stockage d'hydrogène,
- il peut subir uniquement une réaction chimique transformant le solide (comme par exemple, les métaux formant des hydrures),

- les deux possibilités sont également envisageables : le solide peut d'abord stocker l'hydrogène, puis réagir chimiquement comme semble le montrer la spectroscopie Raman, selon, par exemple, la réaction proposée par C. Lousot <sup>[4]</sup> :



qui conduit à des dégagements gazeux de vapeur d'eau et de sulfure d'hydrogène.

La première hypothèse d'une adsorption unique de l'hydrogène est cependant improbable puisque une nouvelle phase se forme, en accord avec les résultats de C. Lousot <sup>[4]</sup>.

Dans la suite de ce chapitre, les expériences menées afin de déterminer le phénomène qui conduit à la consommation d'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  sont présentées.

Tout d'abord, l'hypothèse d'une sorption d'hydrogène par le solide suivie d'une réaction chimique lente selon l'équation (3-6) sera envisagée. En deuxième point, nous supposerons qu'il se produit uniquement la réaction chimique conduisant à la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  selon un processus de germination-croissance.



***Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction  
chimique lente***

Cette deuxième partie, dans laquelle nous supposons d'abord une sorption d'hydrogène, suivie d'une réaction chimique, comporte tout d'abord la présentation des résultats concernant l'influence des paramètres expérimentaux, essentiellement la pression initiale d'hydrogène, sur la fixation d'hydrogène par le solide.

Ensuite, nous proposerons des interprétations pouvant expliquer le phénomène se produisant entre l'hydrogène et le solide. Pour cela, nous avons envisagé plusieurs modélisations que nous présenterons et discuterons.

Nous terminerons cette partie par les caractérisations du solide et de la phase gazeuse après interaction avec l'hydrogène et nous concluons.

## ***I. Influence de la pression initiale d'hydrogène***

Nous nous sommes intéressés à l'interaction entre le solide et l'hydrogène. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la pression d'hydrogène selon deux techniques :

- **en dynamique (thermogravimétrie)** : c'est-à-dire sous flux de différentes concentrations d'hydrogène dans une thermobalance. Dans ces expériences, la variation de la masse d'hydroxosulfure de cobalt a été suivie en fonction du temps à différentes températures d'introduction de l'hydrogène, la pression d'hydrogène étant constante.
- **en statique (manométrie)** : pour cela des cellules fermées et étanches de volume connu ont été utilisées. Dans ces expériences, la variation de la pression d'hydrogène a été enregistrée en fonction du temps à la température ambiante.

Après interaction avec l'hydrogène, dans le cas de la manométrie, nous avons caractérisé l'évolution :

- de la structure des solides par diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge et Raman,
- de leur morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET),
- de leur texture par mesure de surface spécifique (BET),
- de leur composition chimique par les méthodes nucléaires d'analyse (RBS et ERDA),
- enfin, la phase gazeuse a été analysée par spectrométrie de masse après interaction avec l'hydrogène.

## I.1. En dynamique (thermogravimétrie)

Afin d'évaluer la variation de masse du solide due à l'interaction avec l'hydrogène, plusieurs séries d'expériences ont été effectuées en modifiant la pression d'hydrogène.

### I.1.1. Séchage du solide

D'après le *chapitre 2*, l'hydroxosulfure de cobalt est un composé hydraté. C'est pourquoi un protocole de séchage a été mis au point (décrit dans l'*annexe E*) avant d'introduire l'hydrogène afin de suivre la prise de masse d'hydrogène par le solide. Le protocole expérimental, schématisé figure 3B-1, est le suivant :

- séchage à 130°C sous grand débit d'hélium (environ 35 L/h) pendant 12 heures,
- retour à la température étudiée (20, 50°C ...) pendant 2 heures,
- à la température étudiée, sous faible débit d'hélium (2 L/h) pendant 2 heures.

Puis, un mélange hélium/hydrogène est introduit (dans des proportions différentes) avec un débit total de 2 L/h. La variation de masse est enregistrée en fonction du temps. Les pourcentages de prise de masse après interaction du solide avec l'hydrogène peuvent alors être déterminés. Notons cependant que la pression est limitée à des pressions inférieures ou égales à 500 hPa. Un spectromètre de masse permet l'analyse des gaz en sortie de la thermobalance.

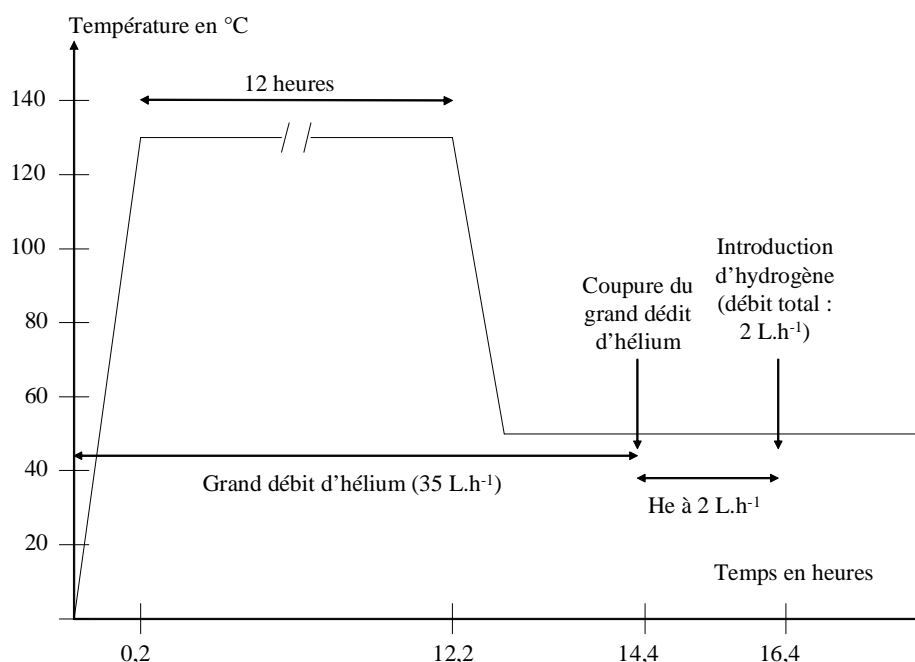


Figure 3B-1 : Schématisation du protocole de séchage retenu pour les expériences de stockage d'hydrogène à 50°C en thermogravimétrie

### I.1.2. Expériences

Le séchage du solide est effectué dans les conditions établies ci-dessus. L'échantillonnage est de 100 mg. L'hydrogène est introduit à 50°C sous différentes pressions partielles. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 3B-2. Le temps  $t = 0$  correspond au moment de l'introduction de l'hydrogène (l'étape de séchage n'est pas représentée).

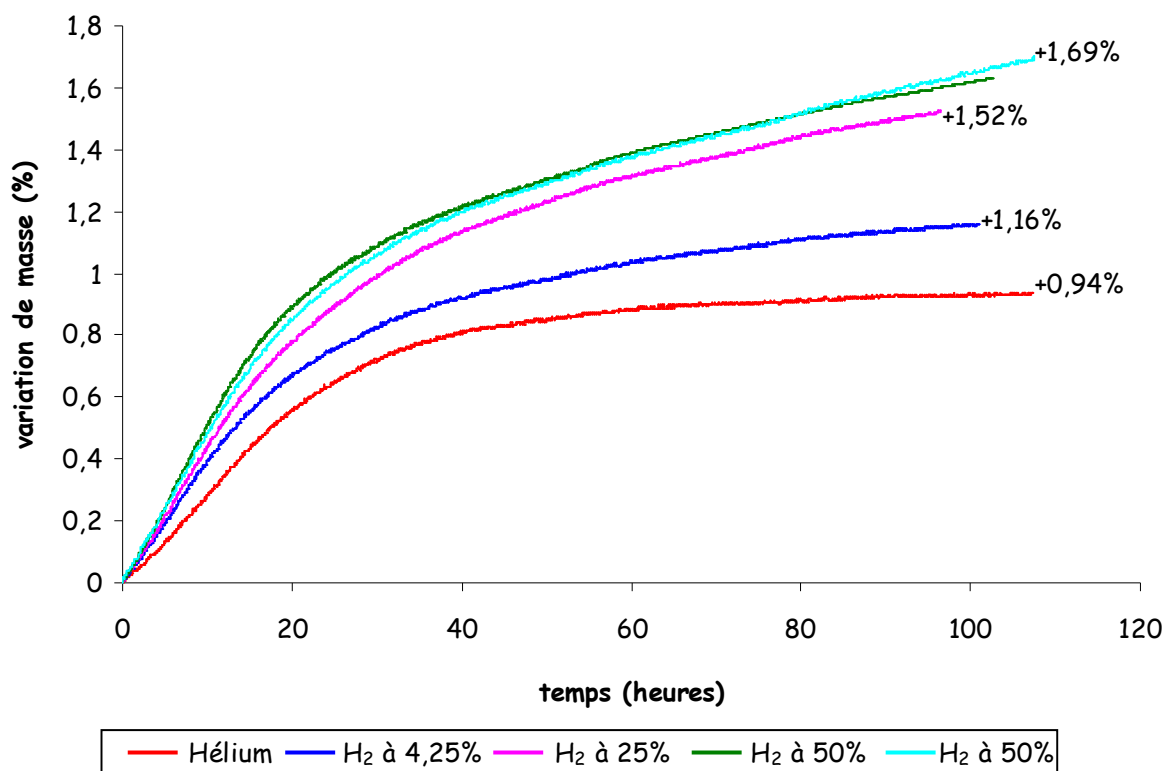


Figure 3B-2 : Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la variation de masse de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  (lot 2)

La masse du solide placé sous flux d'hélium varie et se stabilise au bout d'environ 60 heures à une valeur de l'ordre de 1% de reprise de masse. Cette variation de masse peut être attribuée aux traces d'oxygène et d'eau résiduelles à l'issue de la purge de la balance et doit être soustraite aux courbes sous hydrogène afin de connaître la contribution réelle de ce gaz.

On observe une influence de la pression partielle d'hydrogène. En effet, plus cette dernière augmente, plus la prise de masse est importante. De plus, la prise de masse avec 50% d'hydrogène est reproductible (environ + 1,7%). La figure 3B-3 représente les courbes de prise de masse d'hydrogène après soustraction du blanc sous hélium.

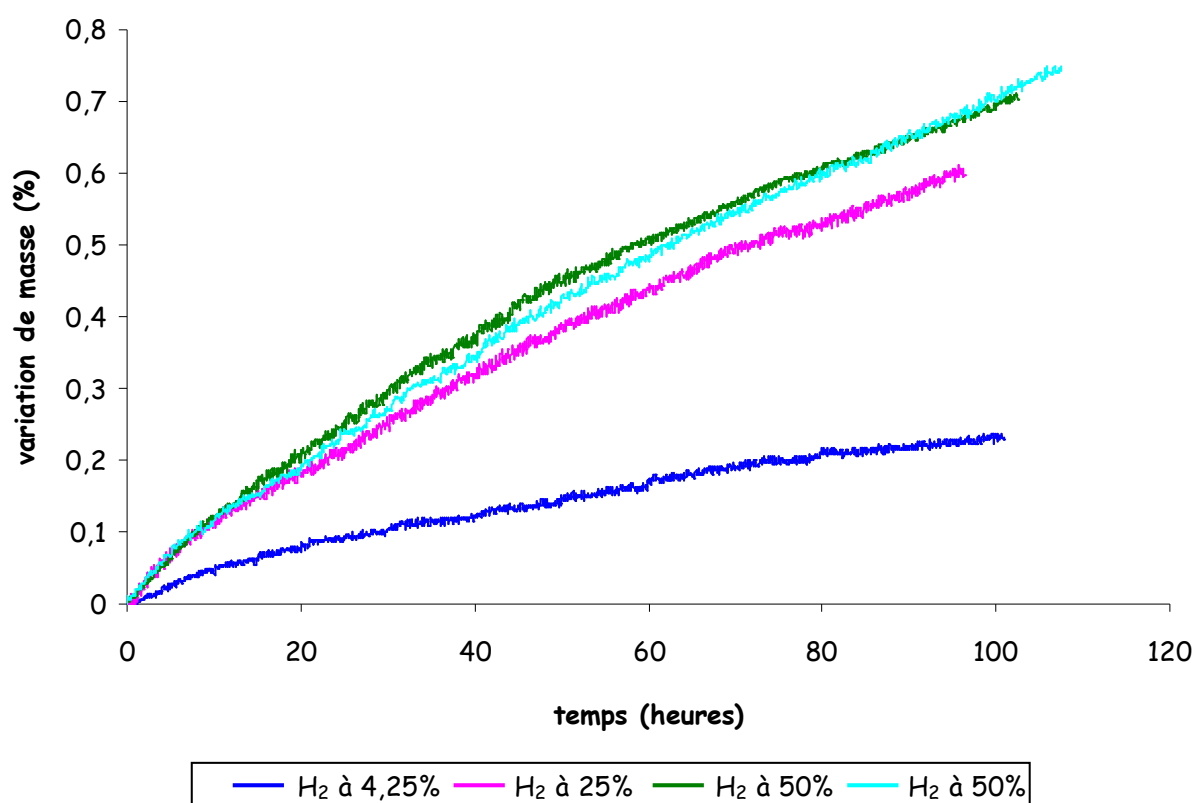


Figure 3B-3 : Courbes de prise de masse d'hydrogène de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  (lot 2) après soustraction du blanc sous hélium

Après environ 100 heures sous hydrogène, la saturation en hydrogène du lot 2 n'est visiblement pas atteinte puisque la vitesse de prise de masse n'est pas nulle (on n'observe pas de palier pour les courbes de prise de masse sous flux d'hydrogène).

Le tableau 3B-1 indique les pourcentages de prise de masse d'hydrogène ainsi que la quantité d'hydrogène stocké par mole de solide après 100 heures sous flux d'hydrogène.

Pression d'hydrogène	42,5 hPa	250 hPa	500 hPa	500 hPa
% prise de masse	0,23	0,60	0,70	0,74
Quantité d'hydrogène stocké par mole de $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ (mol/mol)	0,12	0,32	0,38	0,40

Tableau 3B-1 : Stockage d'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  après 100 heures sous flux d'hydrogène

D'après les informations issues du tableau 3B-1, et de la figure 3B-3, le solide peut stocker plus de 0,4 mole d'hydrogène par mole de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Des expériences de manométrie ont été entreprises, la pression initiale d'hydrogène introduite peut être au maximum de 1800 hPa.



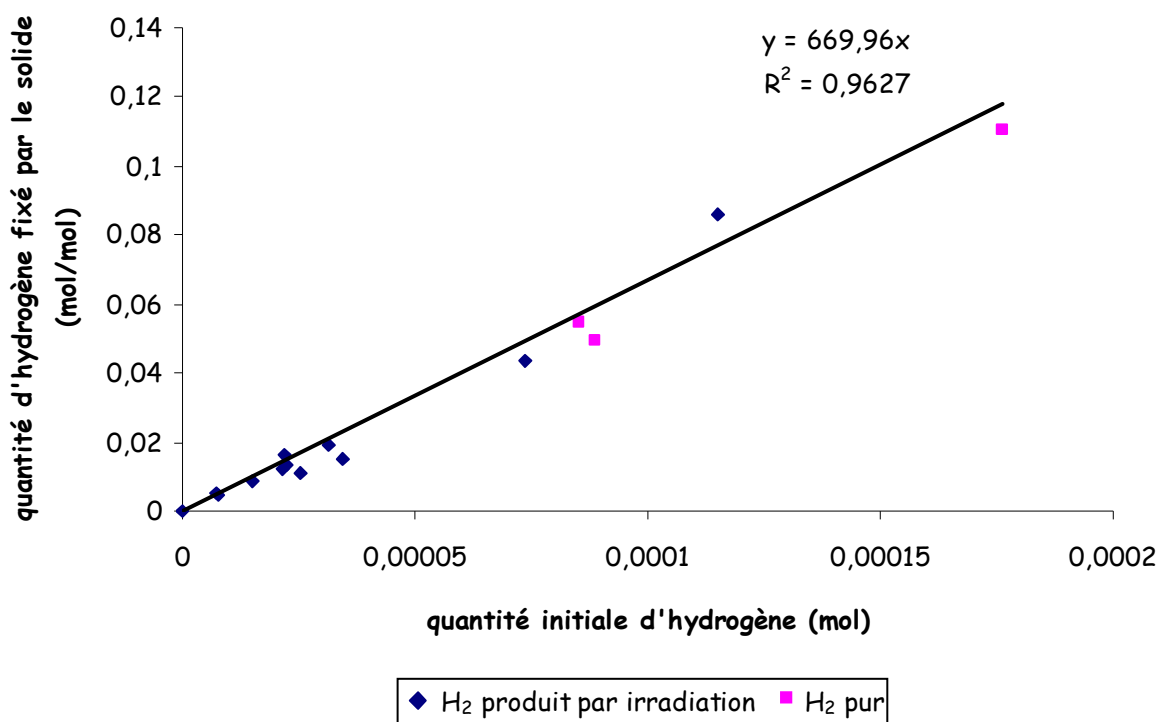
## I.2. En statique (manométrie)

Les expériences de manométrie ont permis d'enregistrer sous atmosphère statique la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps à température ambiante. Le dispositif ainsi que la procédure expérimentale sont décrits dans l'*annexe E*.

Pour les expériences de manométrie, des cellules de 17,8 ; 21,0 et 52,1 cm<sup>3</sup> sont disponibles. Les conditions de travail sont suivantes :

- pastilles de solide d'environ 150 mg issues des lots 6 et 8 (stockés sous vide dynamique),
- pression d'hydrogène variant entre 100 et 1800 hPa,
- température ambiante.

Tout d'abord, des expériences à faibles pressions initiales d'hydrogène ont été effectuées afin de comparer le stockage d'hydrogène par CoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, dans le cas où l'hydrogène est produit par l'irradiation du propane et dans le cas où l'hydrogène est utilisé pur et sans irradiation. Ces deux types d'expériences ayant été réalisées dans des cellules de volumes différents, les quantités d'hydrogène fixé par le solide ont été tracées sur la figure 3B-4, en fonction de la quantité initiale d'hydrogène et non de la pression.



Les points issus des expériences de manométrie se positionnent sur la droite définie par les points obtenus dans les expériences d'irradiation. L'hydroxosulfure de cobalt piège donc la même quantité d'hydrogène qu'il soit produit par irradiation du propane ou simplement mis en contact avec le solide.

Afin de déterminer la capacité maximale de stockage d'hydrogène de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , une série d'expériences a été effectuée pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 100 à 1800 hPa, pour des masses de solide comprises entre 20 et 940 mg.

**Afin de pouvoir comparer toutes les expériences qui ont été réalisées dans des conditions différentes de pression d'hydrogène, de volume de cellule et de masse de solide, le rapport Q a été défini. Il représente la quantité initiale d'hydrogène ramenée à la quantité initiale de solide, et qui permet de prendre en compte tous ces paramètres :**

$$Q = \frac{n^{\circ}_{\text{H}_2}}{n^{\circ}_{\text{solide}}} = \frac{P^{\circ}_{\text{H}_2} * V_c * M_{\text{solide}}}{8,314 * T * m^{\circ}_{\text{solide}}} \quad (3-7)$$

avec :

$n^{\circ}_{\text{H}_2}$  : quantité initiale d'hydrogène (mol)

$n^{\circ}_{\text{solide}}$  : quantité initiale de solide (mol)

$P^{\circ}_{\text{H}_2}$  : pression initiale d'hydrogène (Pa)

$V_c$  : volume de la cellule de manométrie ( $\text{m}^3$ )

$M_{\text{solide}}$  : masse molaire du solide ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), soit  $108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  dans le cas de  $\text{CoSOH}$

$m^{\circ}_{\text{solide}}$  : masse de solide placé dans la cellule de manométrie (g)

T : température (K).

Le tableau 3B-2 et la figure 3B-5 présentent les points expérimentaux obtenus.

Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène  
Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente

Lot	V <sub>cellule</sub> (cm <sup>3</sup> )	P <sup>o</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> (hPa)	m <sup>o</sup> <sub>solide</sub> (mg)	Q (n <sup>o</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> /n <sub>solide</sub> ) (mol/mol)	n <sup>∞</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> /n <sub>solide</sub> (mol/mol)
3	17,8	1803,1	21,0	6,65	0,42
3	21	1798,7	94,1	1,75	0,54
3	17,8	1822,3	24,0	5,89	0,75
3	21	1809,5	58,6	2,83	0,42
4	17,8	1815,2	25,4	5,55	0,85
4	21	1810,2	23,6	7,02	0,89
5	21	1807,5	21,7	7,61	0,85
5	21	1801,8	24,4	6,77	0,78
6	52	1801,7	51,0	8,02	0,62
6	17,8	1809,9	21,9	6,42	0,35
6	52	1805,7	201,3	2,04	0,50
6	21	1803,6	23,3	7,09	0,55
6	21	105,0	156,4	0,06	0,05
6	21	208,0	152,6	0,12	0,11
6	21	505,1	155,5	0,30	0,28
7	21	1800,0	935,8	0,18	0,17
7	21	1800,0	883,6	0,19	0,11
8	52	403,5	148,4	0,62	0,46
8	21	1011,2	151,7	0,61	0,43
8	21	1508,1	148,5	0,93	0,62
8	21	1810,3	156,3	1,06	0,46
8	52	1803,3	133,8	3,05	0,62
8	21	100,7	154,0	0,06	0,05
9	21	1247,1	156,2	0,73	0,39
9	52	1000,4	152,9	1,48	0,42
9	52	1410,3	153,2	2,09	0,42
9	21	516,5	306,6	0,15	0,13
				Moyenne (Q≥1)	0,59

Tableau 3B-2 : Conditions des expériences de manométrie et quantité d'hydrogène  
fixé par le solide en fonction de Q

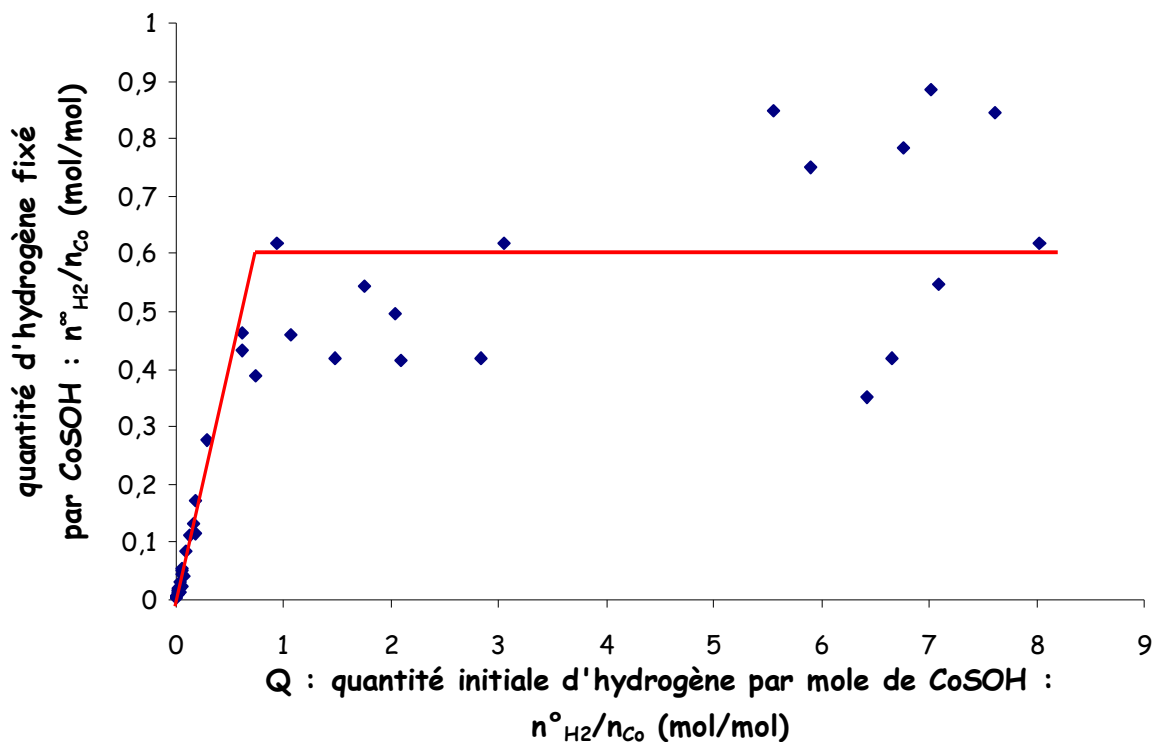


Figure 3B-5 : Quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de la quantité initiale d'hydrogène par mole de solide (Q)

Afin de comparer nos résultats expérimentaux, nous avons ajouté sur la figure 3B-6, les points obtenus par l'équipe de l'IRC <sup>[4]</sup>.

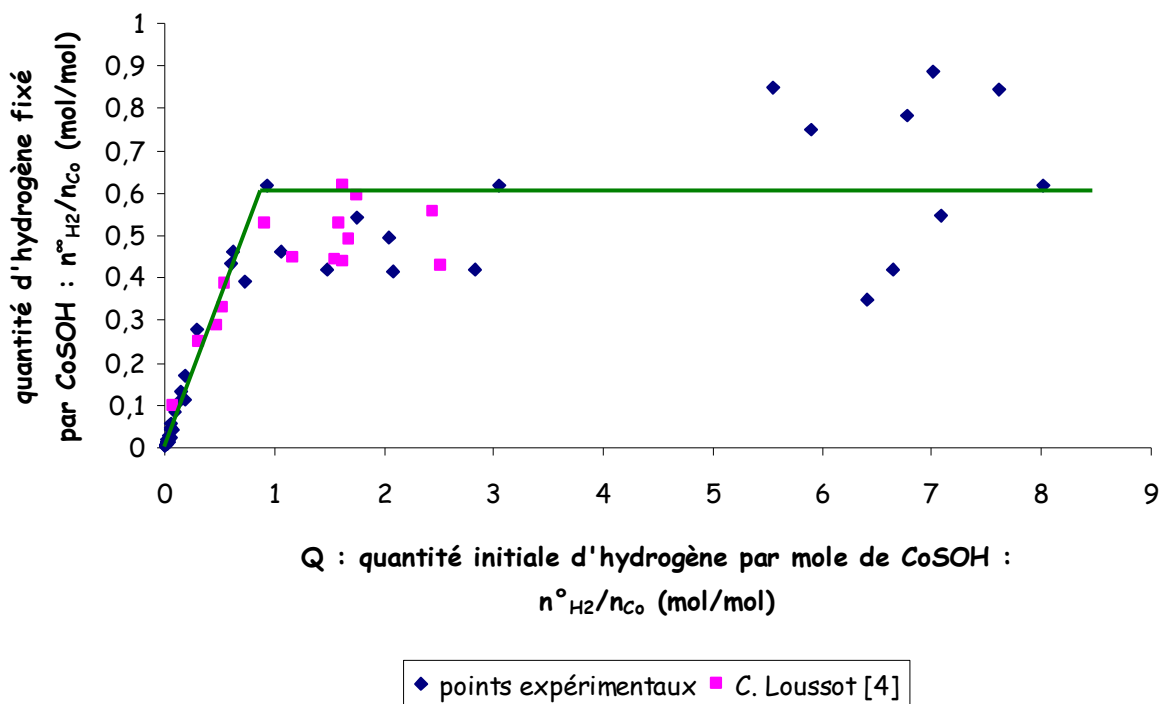


Figure 3B-6 : Quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de Q  
(points expérimentaux et points obtenus par C. Lousot <sup>[4]</sup>)

Nous pouvons dégager plusieurs informations de ces figures et du tableau:

- il n'y a pas d'influence du lot d'hydroxosulfure de cobalt utilisé (donc de la synthèse) sur la quantité d'hydrogène fixé, ni du pastillage du solide (les expériences de l'IRC étant réalisées sur poudre),
- pour  $Q \leq 1$  mol/mol, la quantité d'hydrogène fixée par l'hydroxosulfure de cobalt est proportionnelle à  $Q$ , avec une très bonne reproductibilité,
- **au-dessus de 1 mol/mol, la saturation du solide semble atteinte, en moyenne  $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de composé, ce qui correspond également à 1,1% massique.** Les points obtenus pour  $Q \geq 1$  mol/mol sont très dispersés (cependant cette dispersion est comparable pour les équipes IRC et ENSM/IPN) ; cette dispersion augmente avec  $Q$ . Si la réaction (3-6) se produit, des gaz sont désorbés. Cependant, le capteur mesurant la pression totale dans la cellule de manométrie, nous faisons une erreur sur la quantité d'hydrogène finale. Lorsque la quantité initiale d'hydrogène augmente, l'incertitude sur la quantité d'hydrogène disparu augmente.

Par comparaison avec les matériaux utilisés pour le stockage renversible d'hydrogène, par exemple les nanotubes de carbone où le stockage d'hydrogène peut être compris entre 0,01 et 2,4 % massique <sup>[46,47]</sup>, ce solide semble être un bon piège à hydrogène.

La figure 3B-7 présente quelques courbes cinétiques obtenues en manométrie pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 100 à 1800 hPa ( $V_c = 21 \text{ cm}^3$  et  $m^\circ_{\text{solide}} \sim 150 \text{ mg}$ ).

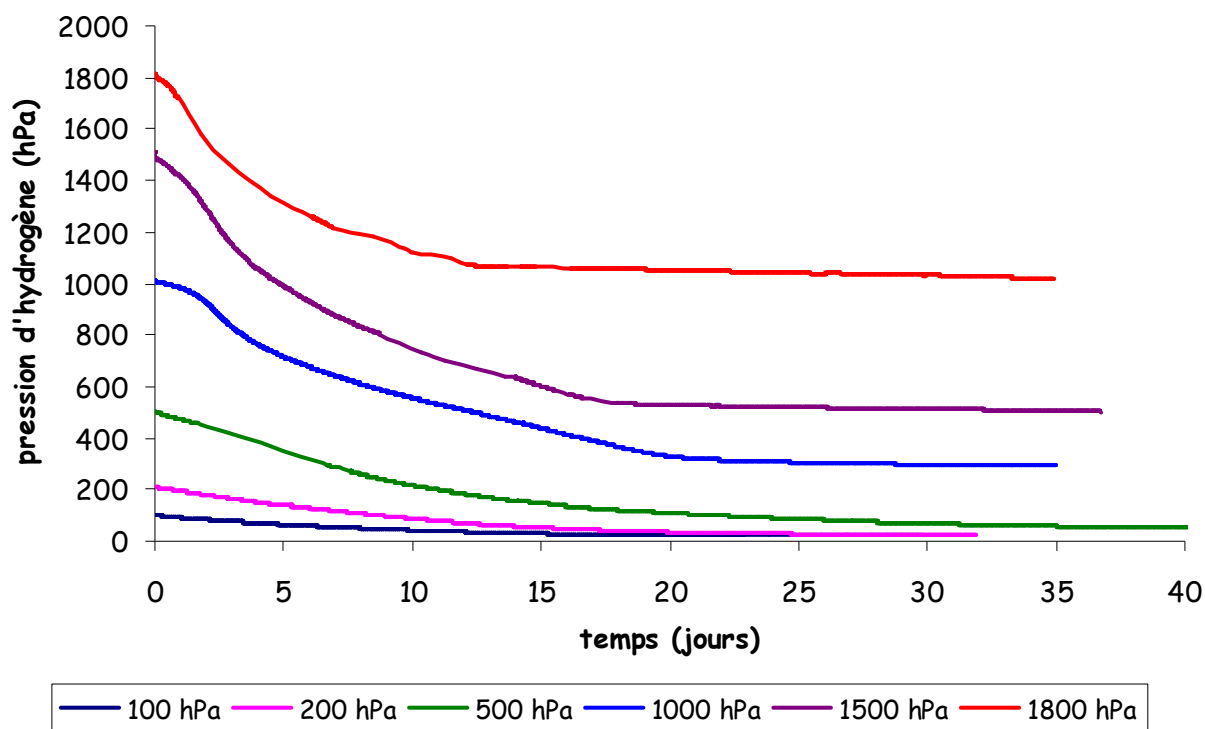
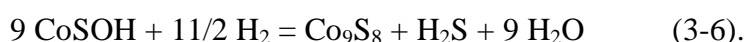


Figure 3B-7 : Courbes cinétiques obtenues en manométrie pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 100 à 1800 hPa

Il semble que plus la pression initiale d'hydrogène augmente, plus le phénomène de stockage d'hydrogène par  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  est rapide, ce qui est en accord avec les résultats de C. Loussot <sup>[4]</sup> dans cette gamme de pressions.

### I.3. Interprétations possibles

Nous supposons que l'interaction de l'hydrogène avec l'hydroxosulfure de cobalt est un phénomène qui se déroule en deux étapes : sorption d'hydrogène par le solide suivie d'une réaction chimique lente selon l'équation (3-6) :



Si la réaction chimique se produit et dans l'hypothèse où  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  seraient à l'état gazeux, une augmentation de la pression devrait être observée, ce qui n'est jamais le cas.

Nous supposons donc que la réaction chimique se produit de façon très lente et que dans les expériences réalisées (manométrie et thermogravimétrie) elle est négligeable. Nous nous sommes intéressés uniquement à la première étape qui pourrait correspondre à une sorption d'hydrogène.

Nous avons envisagé plusieurs modèles pouvant expliquer l'allure des courbes cinétiques obtenues :

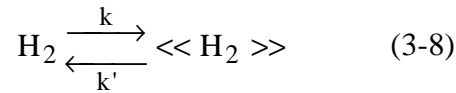
- la dissolution de l'hydrogène : l'hydrogène est piégé par le solide sous forme de solution solide. Cette fixation n'est pas localisée et se produit dans tout le volume du solide,
- l'adsorption d'hydrogène : nous avons étudié le cas où la fixation de l'hydrogène a lieu en surface sur des sites localisés notés « s ». Dans ce cas, nous avons considéré l'adsorption dissociative ou non dissociative,
- enfin, nous avons supposé que l'hydrogène pouvait se fixer sur le solide par adsorption (dissociative ou non), puis diffuser dans le solide.

Le paragraphe suivant présente ces trois modélisations.

## II. Modélisations étudiées

### II.1. Dissolution

Un modèle très simple décrivant le phénomène de sorption d'hydrogène par le solide a d'abord été envisagé. Il ne fait intervenir aucune hypothèse de mécanisme réactionnel (adsorption, réaction, diffusion, ...) car il est basé sur une seule étape :



avec les constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  exprimées en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $K=k/k'$  (constante d'équilibre).  
 $\text{H}_2$  représente l'hydrogène en phase gazeuse et  $\ll \text{H}_2 \gg$  l'hydrogène en solution dans le solide.

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = k[\text{H}_2] - k'[\ll \text{H}_2 \gg] \quad (3-9)$$

où  $n_{\text{H}_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),  
 $[\text{H}_2]$  : concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  
 $[\ll \text{H}_2 \gg]$  : concentration d'hydrogène dissous dans le solide ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Nous avons résolu cette équation différentielle pour les deux types d'expériences utilisées, c'est-à-dire la thermogravimétrie et la manométrie. Les expressions obtenues décrivant la variation de masse en fonction du temps et la variation de pression en fonction du temps sont données par les expressions (3-10) et (3-11) respectivement. Les détails des calculs sont fournis dans l'annexe F.

$$\Delta m(t) = \Delta m_{\infty} (1 - \exp(-a * t)) \quad (3-10)$$

$$P(t) = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) \exp(-b * t) \quad (3-11)$$

Avec  $\Delta m_{\infty}$  : prise de masse à l'équilibre,  
 $P_{\infty}$  : pression d'hydrogène à l'équilibre,  
 $a$  et  $b$  : constantes d'ajustement.

Nous avons ensuite ajusté les courbes cinétiques obtenues en thermogravimétrie et en manométrie présentées dans le paragraphe III.2., à l'aide de ces expressions. Les ajustements nous permettent d'accéder aux valeurs de  $\Delta m_{\infty}$  et de  $a$  dans le cas de la thermogravimétrie et à  $P_{\infty}$  et  $b$  pour la manométrie. Ainsi, nous pouvons déterminer les valeurs des constantes de vitesse  $k$  et  $k'$ . Nous avons étudié l'influence de la pression d'hydrogène sur les valeurs de  $k$  et  $k'$ .

### II.1.1. Thermogravimétrie

La figure 3B-8 présente les courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie ainsi que les ajustements correspondants.

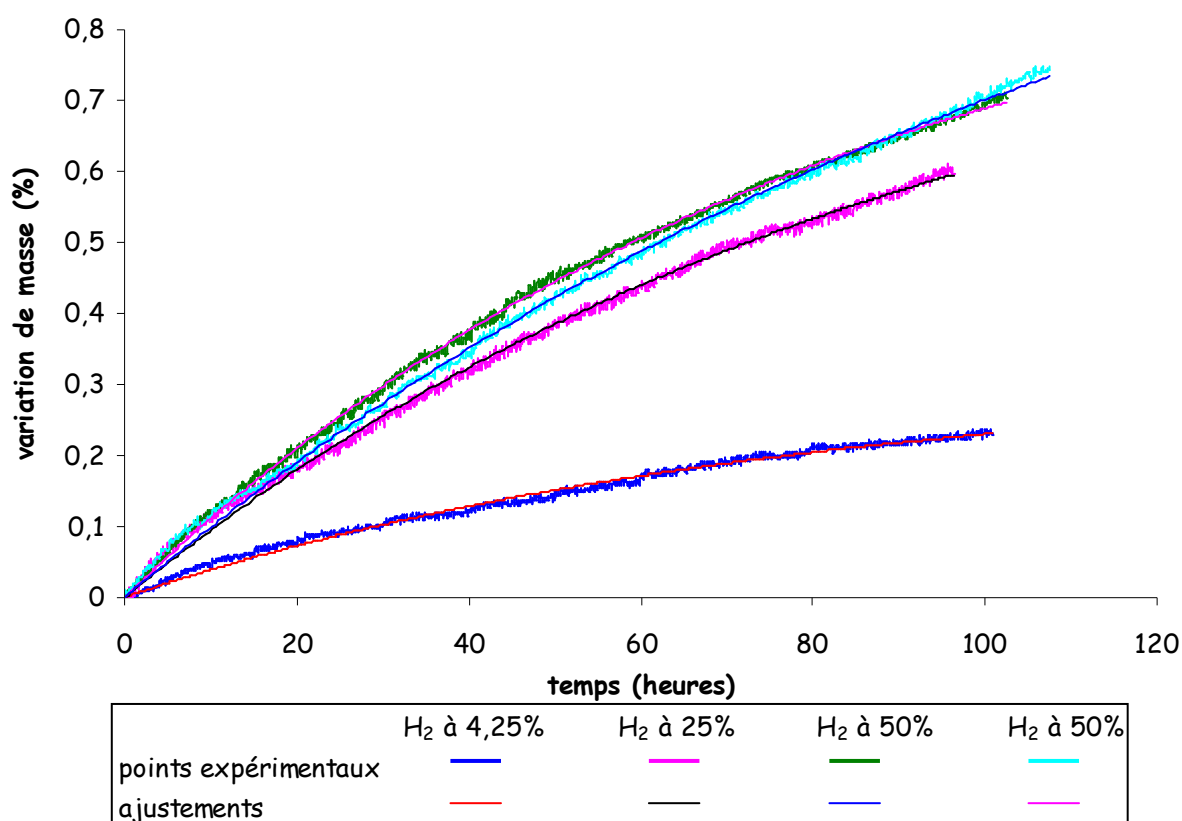


Figure 3B-8 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en thermogravimétrie avec la loi mathématique du modèle de dissolution (3-10)

L'expression (3-10) permet de décrire les courbes expérimentales avec un coefficient de corrélation de 0,996. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau 3B-3.

pression d'hydrogène (hPa)	$\Delta m_{\infty}$ (mg)	$a$ (h <sup>-1</sup> )	$k$ (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k'$ (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	$K$
42,5	0,32	0,013	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	3064
250	0,91	0,011	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-13}$	1476
500	0,99	0,012	$0,81 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	811
500	1,24	0,008	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-13}$	1097

Tableau 3B-3 : Résultats des ajustements en thermogravimétrie – modèle de dissolution

La constante d'équilibre  $K$  de la réaction de dissolution d'hydrogène varie. D'après les valeurs de  $k$  et  $k'$  déterminées par l'ajustement, il apparaît que  $k'$  reste relativement constant alors que la valeur de  $k$  est variable, comme le montre la figure 3B-9.



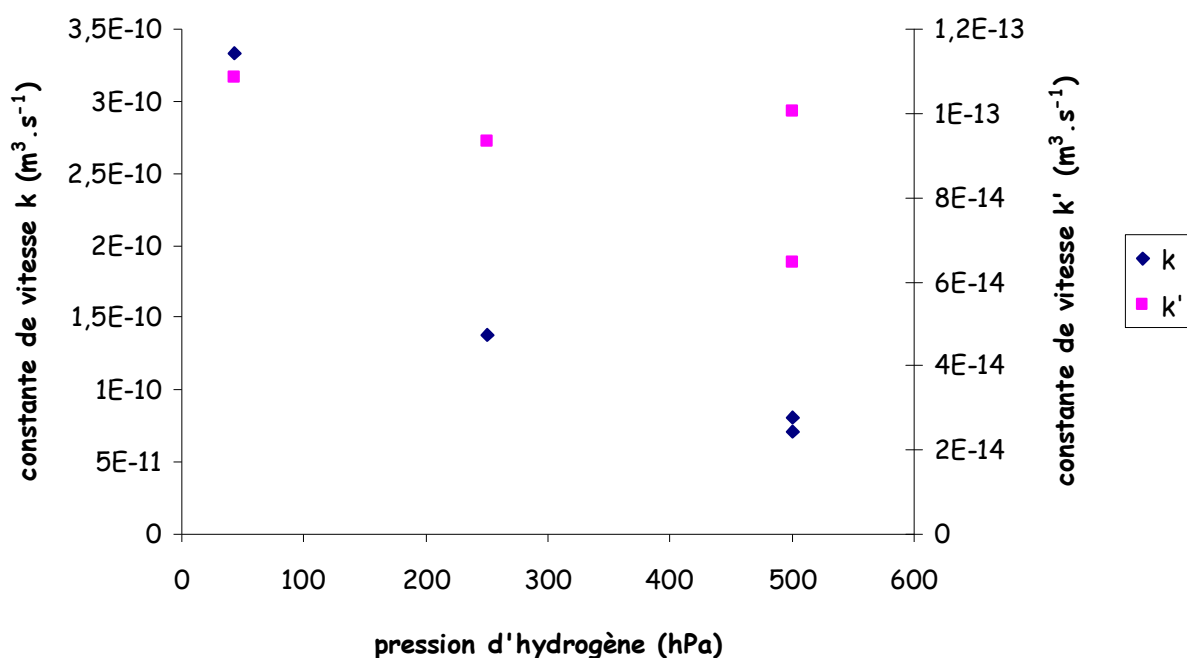


Figure 3B-9 : Variation des valeurs des constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  en thermogravimétrie

Nous ne disposons que de quatre points, ce qui rend la validation de ce modèle délicate. Nous avons donc examiné les résultats de manométrie pour lesquels nous disposons de courbes cinétiques plus nombreuses.

### II.1.2. Manométrie

Nous avons appliqué l'expression mathématique (3-11) aux courbes cinétiques obtenues par manométrie. Les ajustements sont présentés sur la figure 3B-10.

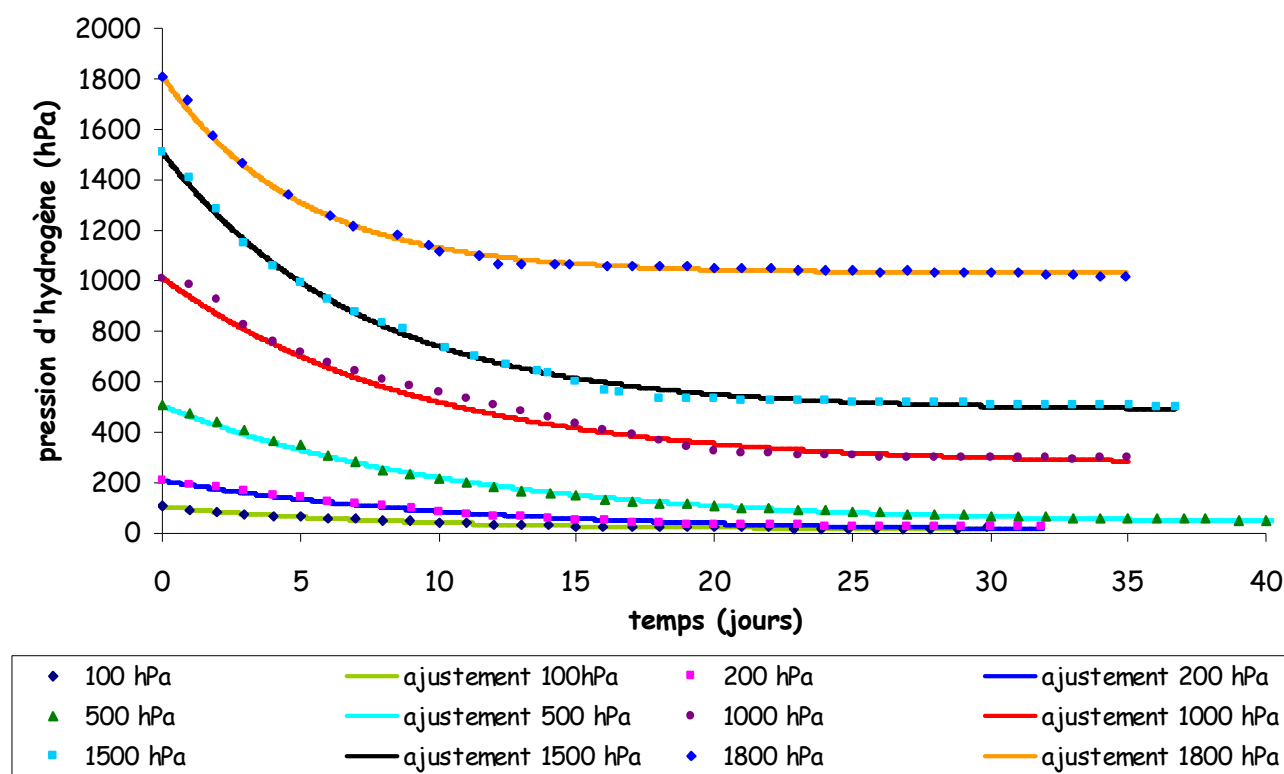


Figure 3B-10 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle de dissolution (3-11)

L'expression mathématique (3-11) permet de bien décrire les courbes expérimentales. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau 3B-4.

D'après le tableau 3B-4, la valeur de  $k$  est à peu près constante et vaut environ  $1,6 \pm 0,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Par contre, la valeur de  $k'$  varie de  $0,05$  à  $10,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il n'est donc pas cohérent de proposer une valeur moyenne. La variabilité de la valeur de  $k'$  augmente surtout pour  $Q > 1 \text{ mol/mol}$ . La valeur de  $k'$  pourrait donc être faussée par un phénomène qui suivrait la dissolution d'hydrogène au sein de l'hydroxosulfure de cobalt.

En effet, si on envisage d'abord une dissolution d'hydrogène dans le solide, puis une réaction chimique lente pour laquelle on note un dégagement gazeux, les valeurs de  $P_\infty$  données par les ajustements sont erronées (puisque le modèle de dissolution ne prend pas en compte la réaction chimique), ce qui se traduit sur la valeur de  $k'$ .

Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène  
Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente

lot	Q (mol/mol)	b (s <sup>-1</sup> )	P <sub>∞</sub> (hPa)	k *10 <sup>-11</sup> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	k' *10 <sup>-14</sup> (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	K=k/k'
6	0,06	1,19 10 <sup>-6</sup>	10,0	2,27	0,47	4858
8	0,06	9,70 10 <sup>-7</sup>	1,7	2,00	0,07	30009
6	0,12	9,79 10 <sup>-7</sup>	2,8	2,03	0,05	38283
9	0,15	9,73 10 <sup>-7</sup>	17,9	1,97	0,27	7255
7	0,18	1,18 10 <sup>-6</sup>	180,3	2,22	2,90	766
6	0,30	1,07 10 <sup>-6</sup>	36,4	2,09	0,32	6609
8	0,62	5,28 10 <sup>-7</sup>	96,1	2,09	0,49	4259
8	0,61	1,03 10 <sup>-6</sup>	233,3	1,66	0,95	1754
9	0,73	9,34 10 <sup>-7</sup>	583,4	1,04	1,80	581
8	0,93	1,62 10 <sup>-6</sup>	488,1	2,30	2,05	1123
8	1,06	2,35 10 <sup>-6</sup>	1031,2	2,12	5,50	386
9	1,48	8,73 10 <sup>-7</sup>	714,8	1,30	2,51	516
3	1,75	5,59 10 <sup>-6</sup>	1327,3	3,08	10,22	301
9	2,09	1,11 10 <sup>-6</sup>	1123,2	1,17	3,55	330
3	2,83	3,11 10 <sup>-6</sup>	1529,7	1,01	4,04	249
8	3,05	1,69 10 <sup>-6</sup>	1442,3	1,76	4,76	370
4	5,55	2,65 10 <sup>-6</sup>	1538,0	0,72	1,50	480
3	5,89	6,77 10 <sup>-6</sup>	1599,8	1,47	3,75	392
6	6,42	1,25 10 <sup>-5</sup>	1713,4	1,19	6,83	174
3	6,65	6,89 10 <sup>-6</sup>	1701,3	0,69	3,60	192
4	7,02	1,68 10 <sup>-6</sup>	1575,4	0,46	0,91	504
6	7,09	4,10 10 <sup>-6</sup>	1667,3	0,65	2,33	280
5	7,61	4,81 10 <sup>-6</sup>	1617,1	1,06	2,46	432
<b>Moyenne</b>				<b>1,6</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Tableau 3B-4 : Résultats des ajustements en manométrie – modèle de dissolution

### II.1.3. Bilan

Les valeurs obtenues pour les deux types d'expériences sont du même ordre de grandeur. Cependant, les valeurs des constantes de vitesses k et k' et par conséquent de K sont très variables, aussi bien en thermogravimétrie qu'en manométrie.

Nous avons représenté les valeurs de K en fonction de Q (quantité initiale d'hydrogène/quantité initiale de solide) sur la figure 3B-11.

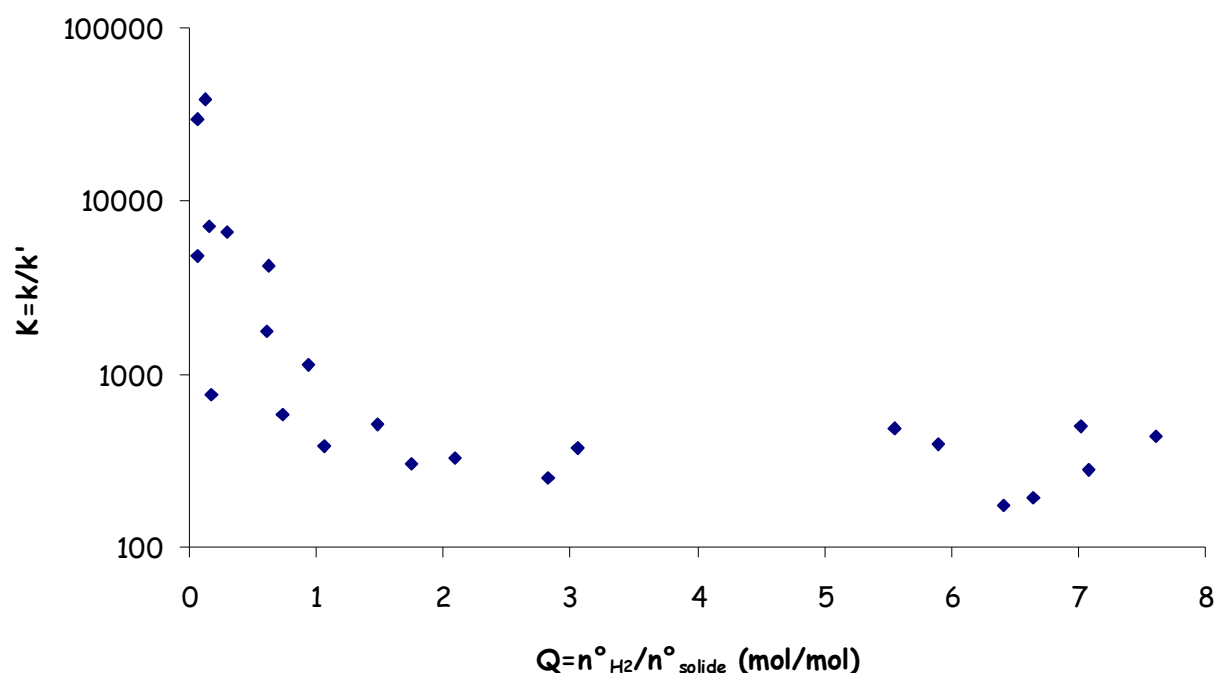


Figure 3B-11 : Constante d'équilibre K de la réaction de dissolution en fonction de Q (en manométrie)

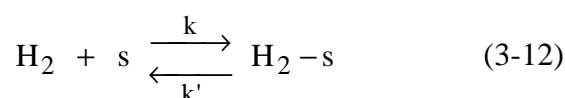
Les valeurs de la constante d'équilibre K de la réaction de dissolution sont plus dispersées lorsque la quantité initiale d'hydrogène est faible. Pour  $Q > 1$  mol/mol, les valeurs de K sont à peu près constantes, en moyenne  $K = 350 \pm 110$ .

Ce résultat est inattendu. En effet, dans notre hypothèse, plus la quantité initiale d'hydrogène est faible et plus la réaction chimique (3-6) doit être négligeable, puisque l'hydrogène est en défaut lorsque  $Q < 1$  mol/mol. Les valeurs de k et k' et donc de K devraient alors être constantes. Lorsque la stœchiométrie en hydrogène est atteinte, elles pourraient varier. C'est essentiellement parce que la variation des valeurs de k, k' et K pour  $Q < 1$  mol/mol est observée que l'hypothèse de dissolution d'hydrogène ne peut convenir.

## II.2. Adsorption

### II.2.1. Adsorption non dissociative

Nous avons envisagé l'hypothèse d'une adsorption non dissociative en équilibre :



### Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

#### Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente

---

avec les constantes de vitesse  $k$  exprimées en  $\text{m}^6.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $k'$  en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $K=k/k'$  (constante d'équilibre relative aux concentrations en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ). Les sites d'adsorption sont notés  $s$  et les molécules d'hydrogène adsorbées  $\text{H}_2\text{-s}$ .

Soit  $[s_0]$  la concentration initiale totale de sites d'adsorption. L'équation de conservation des sites s'écrit alors :  $[s] + [\text{H}_2\text{-s}] = [s_0]$ .

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = k[\text{H}_2][s] - k'[\text{H}_2\text{-s}] \quad (3-13)$$

où  $n_{\text{H}_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),

$[\text{H}_2]$  concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ),

$[s]$  concentration en sites d'adsorption ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ),

$[\text{H}_2\text{-s}]$  concentration d'hydrogène adsorbé à la surface du solide ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ).

Nous avons résolu cette équation différentielle dans le cas de la manométrie. L'expression obtenue décrivant la variation de pression en fonction du temps est donnée par l'expression (3-14). Les détails des calculs sont fournis dans l'*annexe F*.

$$P(t) = P_{\infty} + \frac{1}{\frac{c}{d} + \left( \frac{1}{P_0 - P_{\infty}} - \frac{c}{d} \right) \exp(d * t)} \quad (3-14)$$

Avec  $P_{\infty}$  : pression d'hydrogène à l'équilibre,

$P_0$  : pression initiale d'hydrogène,

$c$  et  $d$  : constantes d'ajustement.

Nous avons ensuite ajusté les courbes cinétiques obtenues en manométrie à l'aide de cette expression.

Les résultats sont représentés sur la figure 3B-12 et dans le tableau 3B-5.

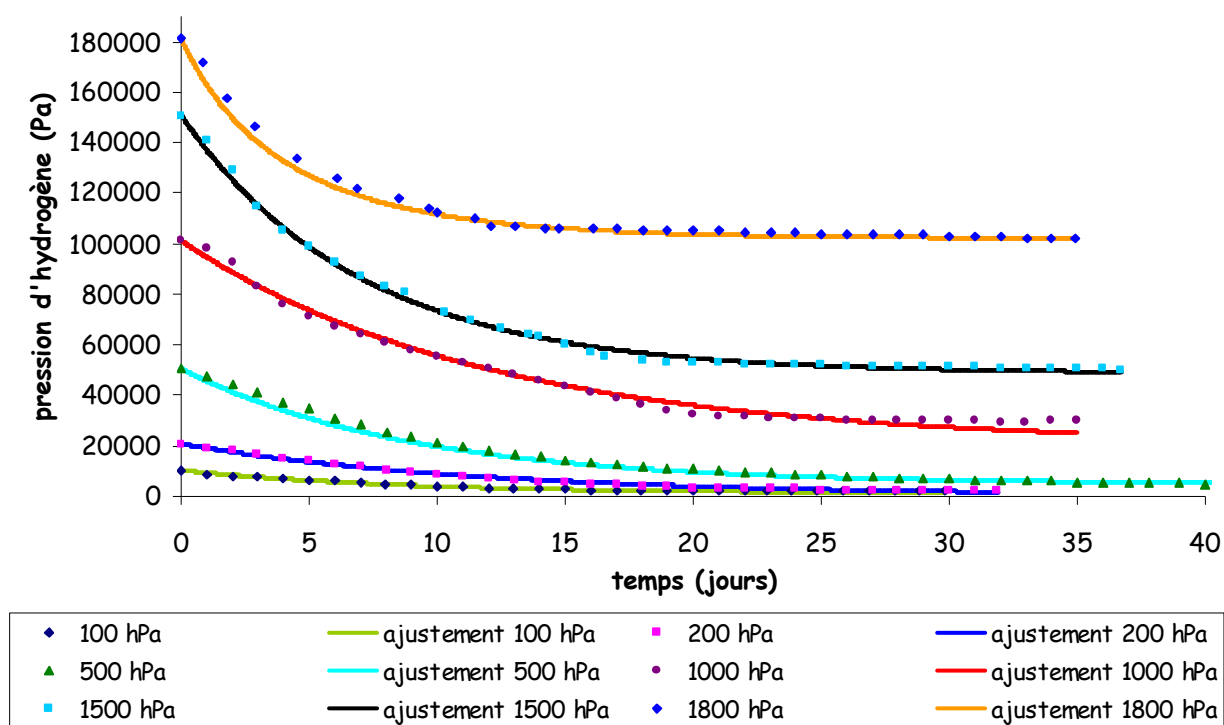


Figure 3B-12 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle d'adsorption non dissociative (3-14)

L'expression (3-14) permet de bien décrire les courbes expérimentales.

D'après le tableau 3B-5, les valeurs de  $k$  et  $k'$  et donc la valeur de  $K$  sont très dispersées (on a même une valeur négative pour  $k'$ ). La concentration initiale de sites d'adsorption  $[s_0]$  est négative, ce qui n'a aucun sens. A la vue des ces observations, nous pouvons exclure ce modèle.

lot	Q (mol/mol)	k ( $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	k' ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$K=k/k'$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	[s <sub>0</sub> ] ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
6	0,06	$1,8 \cdot 10^{-23}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$-2,1 \cdot 10^{15}$
8	0,06	$7,2 \cdot 10^{-16}$	$9,2 \cdot 10^{-12}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$-6,6 \cdot 10^6$
6	0,12	$9,8 \cdot 10^{-21}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$-1,0 \cdot 10^{12}$
9	0,15	$2,2 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-04}$	$-1,3 \cdot 10^6$
6	0,30	$5,0 \cdot 10^{-22}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$-2,7 \cdot 10^{14}$
8	0,61	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$-7,9 \cdot 10^9$
8	0,62	$4,7 \cdot 10^{-22}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$-5,6 \cdot 10^{14}$
9	0,73	$5,0 \cdot 10^{-22}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$-2,3 \cdot 10^{15}$
8	0,93	$7,0 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$-2,2 \cdot 10^{10}$
8	1,06	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$-6,7 \cdot 10^8$
9	1,48	$9,6 \cdot 10^{-23}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$-3,4 \cdot 10^{16}$
3	1,75	$3,2 \cdot 10^{-22}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$-4,9 \cdot 10^{16}$
9	2,09	$6,7 \cdot 10^{-24}$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$-9,0 \cdot 10^{17}$
3	2,83	$7,2 \cdot 10^{-16}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$-3,4 \cdot 10^8$
8	3,06	$3,9 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{-09}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	$-1,7 \cdot 10^{10}$
4	5,55	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$-6,4 \cdot 10^{-10}$	$-4,6 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^9$
3	5,89	$1,1 \cdot 10^{-24}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$-1,7 \cdot 10^{19}$
6	6,42	$3,2 \cdot 10^{-24}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$-1,2 \cdot 10^{19}$
3	6,65	$5,9 \cdot 10^{-24}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$9,6 \cdot 10^{-16}$	$-3,4 \cdot 10^{18}$
4	7,02	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$-4,0 \cdot 10^{11}$
6	7,09	$4,2 \cdot 10^{-22}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-14}$	$-3,4 \cdot 10^{16}$
5	7,61	$1,3 \cdot 10^{-24}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-16}$	$-1,3 \cdot 10^{19}$

Tableau 3B-5 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption non dissociative

## II.2.2. Autres cas

Nous avons également considéré d'autres cas d'adsorption résumés dans le tableau 3B-6. les résultats des ajustements et les détails des calculs sont reportés dans l'annexe F.

Type d'adsorption	Equation	Loi $P=f(t)$
Non dissociative Loin de l'équilibre	$H_2 + s \xrightarrow{k} H_2-s$	$P(t) = P_\infty + \frac{1}{-\frac{1}{P_\infty} + \left( \frac{1}{P_0 - P_\infty} + \frac{1}{P_\infty} \right) \exp(b * t)}$
Dissociative Proche de l'équilibre	$H_2 + 2 s \xrightleftharpoons[k']{k} 2 H-s$	$\frac{dP}{dt} = aP^3 + bP^2 + cP + d$ (résolue numériquement avec MatLab)
Dissociative Loin de l'équilibre	$H_2 + 2 s \xrightarrow{k} 2 H-s$	$\frac{dP}{dt} = aP^3 + bP^2 + cP$ (résolue numériquement avec MatLab)

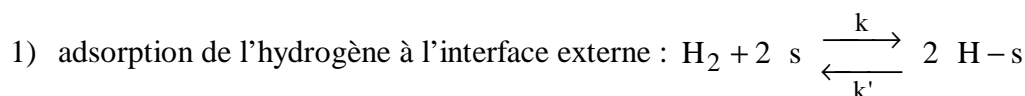
**Tableau 3B-6 : Résumé des différents cas d'adsorption envisagés**

Dans tous les cas, les valeurs déterminées pour  $k$ ,  $k'$  et  $s_0$  ne sont pas constantes quel que soit le modèle envisagé.

Ces modèles n'ont donc pas été retenus pour interpréter l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt initial.

### II.3. Adsorption et diffusion

Les hypothèses basées sur l'adsorption seule ne permettant pas de décrire le phénomène d'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt, nous avons envisagé un mécanisme en deux étapes avec adsorption de l'hydrogène puis diffusion en volume dans les grains de solide. Nous avons supposé une adsorption dissociative de l'hydrogène :



2) diffusion de l'hydrogène adsorbé :  $H-s$

La constante d'équilibre de l'étape 1 est notée  $K$ , les constantes de vitesse des réactions directes et inverses,  $k$  et  $k'$  respectivement.

Pour exprimer la vitesse de cette transformation, il est nécessaire de se placer dans des conditions isobares, c'est pourquoi, nous avons appliqué ce modèle aux expériences de thermogravimétrie.

Nous allons considérer que l'étape limitante est la diffusion de l'hydrogène adsorbé au sein du solide. En effet, nous considérons que l'adsorption d'hydrogène est une étape rapide et que l'apport d'hydrogène n'est pas limitant.

Dans ce cas, la concentration d'hydrogène adsorbé n'est pas la même dans tout le volume d'un grain.



### Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

#### Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente

---

La poudre est supposée constituée de N grains de même taille, de rayon  $r_0$  et de surface  $s_0$ .

La vitesse de variation de masse est égale au courant de diffusion des atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du solide. Le flux de diffusion radial  $J_r$  est donné par la première loi de Fick :

$$J_r = -D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3-15)$$

avec  $D$  : coefficient de diffusion en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  
 $C$  : concentration en hydrogène adsorbé,  
 $r$  : rayon.

L'adsorption d'hydrogène est supposée à l'équilibre. Nous pouvons donc écrire la vitesse de variation de masse (dans notre cas, il s'agit d'une prise de masse) :

$$\frac{dm}{dt} = D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} (4\pi r_0^2 N) (2M_H) \quad (3-16)$$

où  $N$  : nombre de grains.

Le terme  $(4\pi r_0^2 N)$  représente la surface du solide et  $(2M_H)$  représente la masse molaire de l'hydrogène moléculaire.

Le détail des calculs est reporté en **annexe F**, il conduit à l'expression de la vitesse de prise de masse (3-17) :

$$\frac{dm}{dt} = 16D\pi r_0 M_H N [s_0] \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left( - \frac{D n^2 \pi^2 t}{r_0^2} \right) \quad (3-17)$$

$$\text{ou bien } \frac{dm}{dt} = i \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 * j) \quad (3-18)$$

avec  $i = 16D\pi r_0 M_H N [s_0] \frac{\sqrt{K P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K P_{H_2}}}$  et  $j = \frac{D \pi^2 t}{r_0^2}$ .

Nous avons intégré l'expression (3-18). Nous avons alors ajusté les courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie avec les expressions obtenues. Les ajustements ayant un bon coefficient de

corrélation dès  $n=1$  ( $R^2 \approx 0,998$ ), les résultats pour  $n=1$  sont présentés sur la figure 3B-13 et le tableau 3B-7.

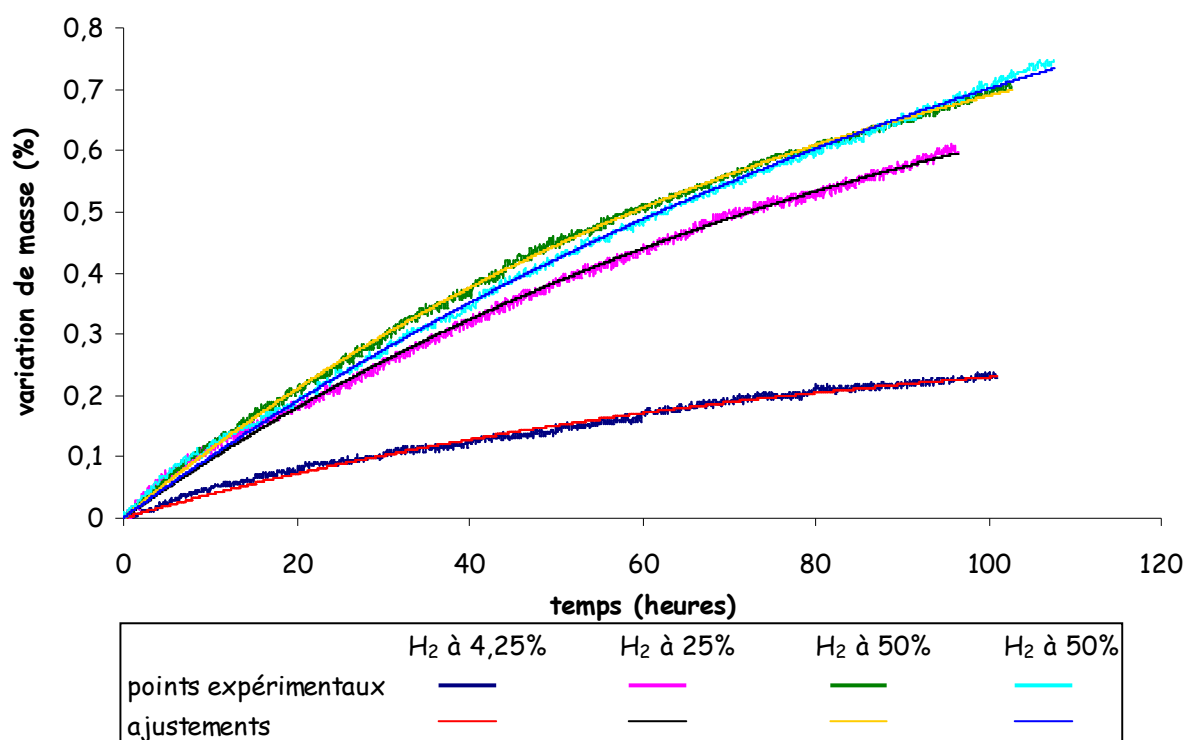


Figure 3B-13 : Ajustements des expériences de thermogravimétrie dans le cas du modèle d'adsorption suivi d'une diffusion de l'hydrogène

$P_{H_2}$ (hPa)	i	j
42,5	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$
250	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
500	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$
500	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$8,29 \cdot 10^{-3}$

Tableau 3B-7 : Paramètres d'ajustement obtenus dans le cas du modèle d'adsorption suivi d'une diffusion de l'hydrogène

Nous avons tracé les valeurs de  $i$  et  $j$  déterminées grâce aux ajustements des courbes thermogravimétriques sur la figure 3B-14.

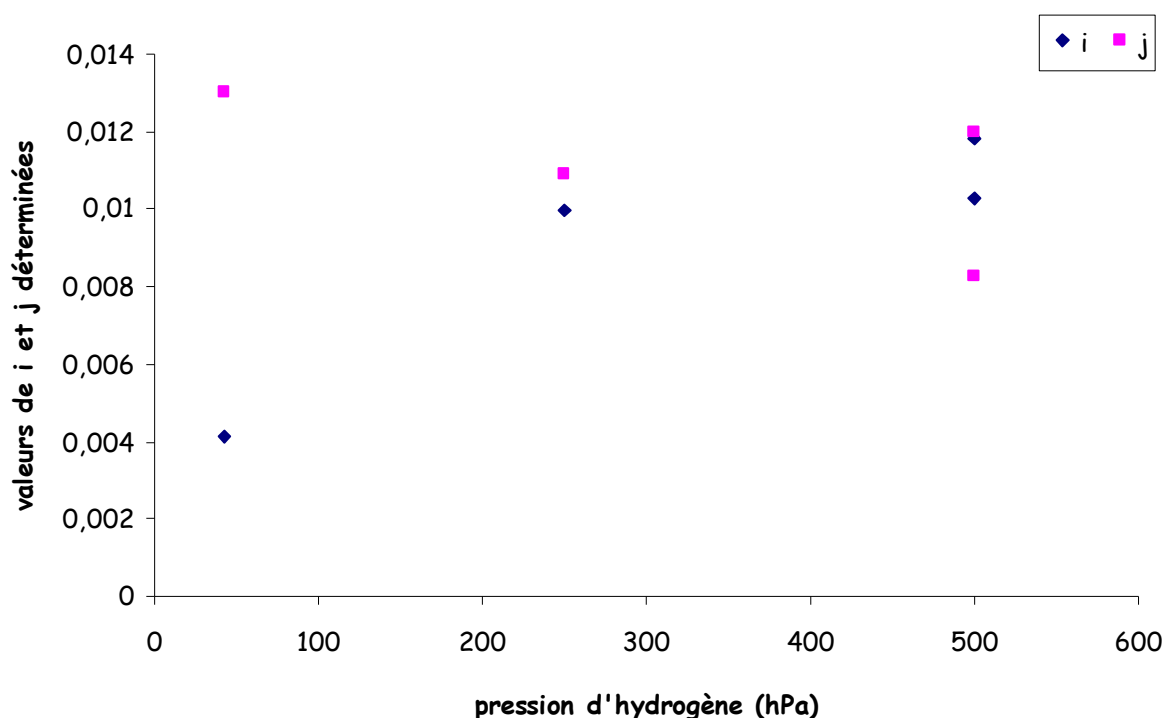


Figure 3B-14 : Valeurs de a et b déterminées dans le cas du modèle d'adsorption suivi d'une diffusion de l'hydrogène

La valeur de j est à peu près constante, par conséquent, le coefficient de diffusion qui pourrait en découler serait constant. Par contre, la valeur de i varie, cela montre que la constante K de l'équilibre d'adsorption, qui dépend de i, est variable. Ce modèle ne convient donc pas.

## II.4. Conclusion

Les modèles que nous avons testés ne permettent pas d'expliquer correctement le phénomène qui se produit lors de l'interaction entre l'hydrogène et le sulfure de cobalt. Afin de comprendre quelles transformations se produisent lorsque le solide est placé au contact de l'hydrogène, nous avons caractérisé l'hydroxosulfure de cobalt, ainsi que la phase gazeuse, à la fin de la réaction, c'est-à-dire lorsque la pression n'évolue plus dans les cellules de manométrie.

## III. Caractérisation du solide après interaction avec l'hydrogène

Nous avons montré que le solide agit comme un piège à hydrogène moléculaire, avec une capacité maximale de stockage de  $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de solide. De plus, dans les expériences d'irradiation, nous avons montré que la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se forme pour de faibles pressions initiales d'hydrogène.

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé le solide afin d'observer des modifications de la structure, de la morphologie, de la texture et de la composition chimique du solide après interaction avec l'hydrogène.

### **III.1. Caractérisation structurale**

#### **III.1.1. Diffraction des rayons X**

Lors des expériences d'irradiation, nous avons montré par spectroscopie Raman que tous les solides présentaient la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  pour des valeurs de  $Q$  inférieures à 0,09 mol/mol. Néanmoins, cette phase n'a pas été observée par diffraction des rayons X ce qui laisse supposer que la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est présente en très faible quantité ou bien qu'elle est mal cristallisée.

Dans le cas des expériences de manométrie, nous avons fait varier la valeur de  $Q$  entre 0,06 et 8,0 mol/mol. Afin de vérifier la présence ou non de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  pour les fortes quantités initiales d'hydrogène, nous avons caractérisé les solides après interaction avec l'hydrogène par diffraction des rayons X. La figure 3B-15 présente les diffractogrammes obtenus.

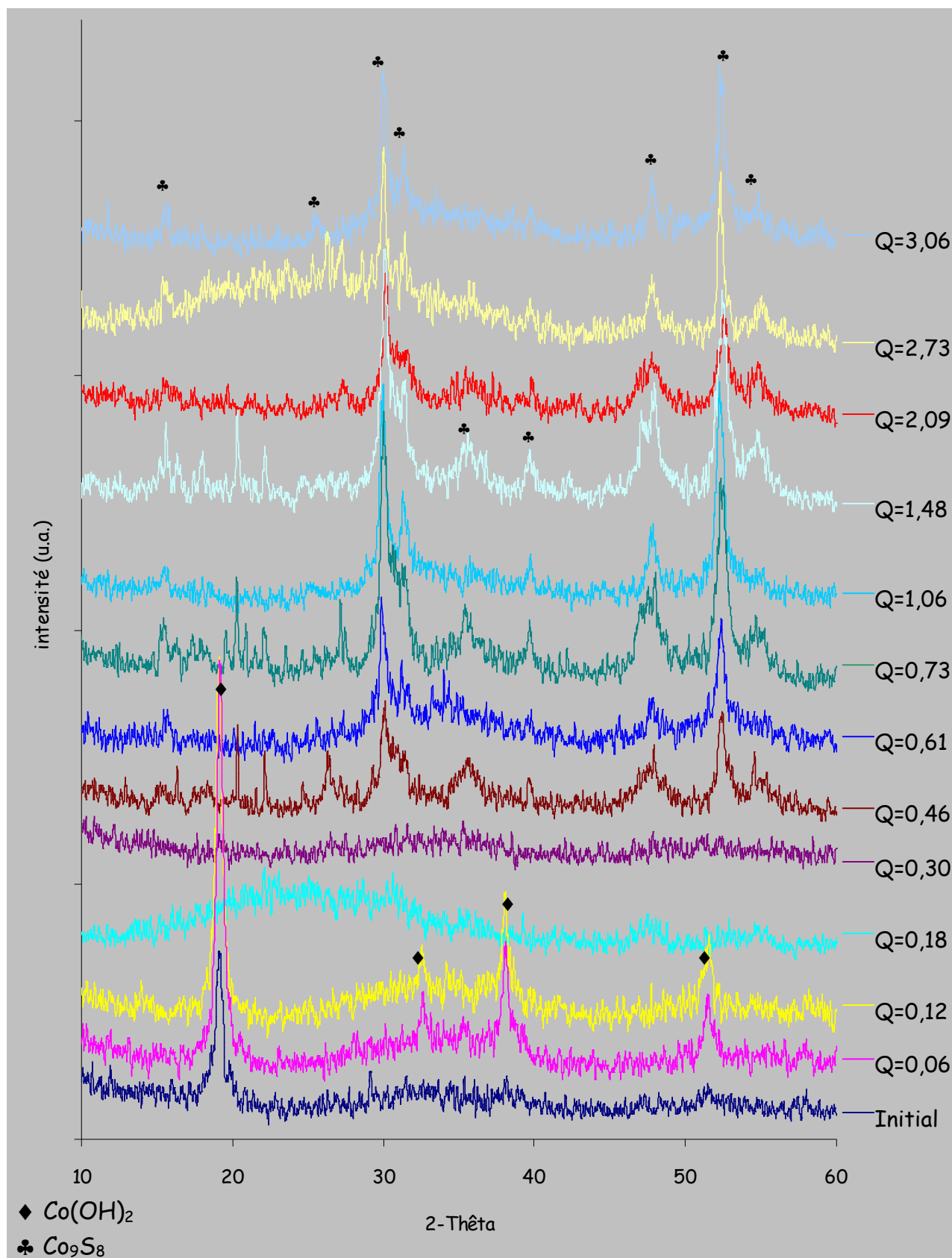


Figure 3B-15 : Diffractogrammes des solides après interaction avec l'hydrogène en fonction de la valeur de  $Q$

Pour  $Q > 0,12$  mol/mol, la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  disparaît. Les diffractogrammes des solides pour lesquels  $Q = 0,18$  et  $0,30$  mol/mol ne présentent aucun pic de diffraction, le solide semble complètement amorphe. Pour  $Q > 0,30$  mol/mol, on observe l'apparition de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dont la cristallinité semble augmenter avec la quantité initiale d'hydrogène.

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge

Les solides ont également été analysés par spectroscopie infrarouge. La figure 3B-16 présente les spectres obtenus pour des solides ayant été en contact avec différentes quantités initiales d'hydrogène.

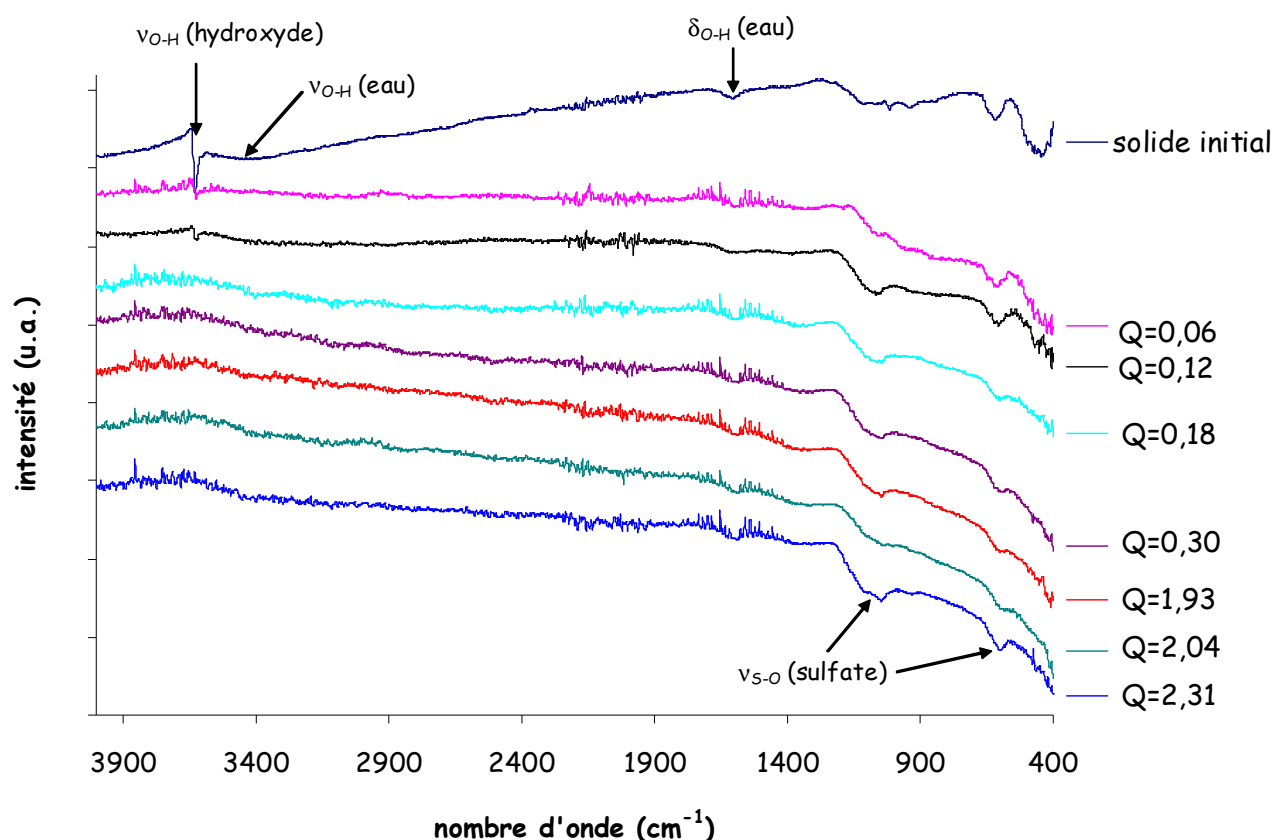


Figure 3B-16 : Spectres infrarouge de solides ayant été en contact avec différentes quantités initiales d'hydrogène

L'intensité de la bande due aux liaisons O-H de type hydroxyde (vers  $3600 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue lorsque la valeur de  $Q$  augmente. De même que par diffraction des rayons X, pour des valeurs de  $Q$  supérieures à  $0,12$  mol/mol, nous n'observons plus ce type de liaison.

La légère augmentation de l'intensité des liaisons S-O de type sulfate (vers  $1100$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) est probablement due à une oxydation du solide lors des différentes remises à l'air (après les expériences de manométrie et lors des caractérisations). Tous les solides semblent hydratés puisque

la large bande de vibration d'élongation de l'eau entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de vibration de déformation vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  sont présentes.

Il n'y a pas de bandes caractéristiques d'autres types de liaisons quelles que soient les valeurs de Q.

### III.1.3. Spectroscopie Raman

Nous avons observé, par diffraction des rayons X, l'apparition de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  pour des valeurs de Q supérieures à 0,30 mol/mol. Afin de compléter les résultats, la spectroscopie Raman a été utilisée. De plus, lors des expériences d'irradiations, la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  a également toujours été mise en évidence par spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman a été utilisée selon plusieurs méthodes :

- 1) le Raman traditionnel, où le solide est placé directement sous le faisceau laser,
- 2) les cartographies, qui permettent d'observer la répartition de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,
- 3) le Raman in-situ afin de vérifier si la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est bien due à l'interaction avec l'hydrogène.

#### III.1.3.1. Raman traditionnel

Les conditions de travail en Raman traditionnel sont décrites dans l'*annexe D*.

La figure 3B-17 présente le spectre Raman obtenu pour un solide après interaction avec une quantité  $Q = 2,31$  mol/mol d'hydrogène initial.

On rappelle que la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  s'oxyde et sous l'effet de la puissance du faisceau laser en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en Raman traditionnel. Les spectres présentés par la suite, qui présentent les bandes correspondant à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , contiennent en réalité la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

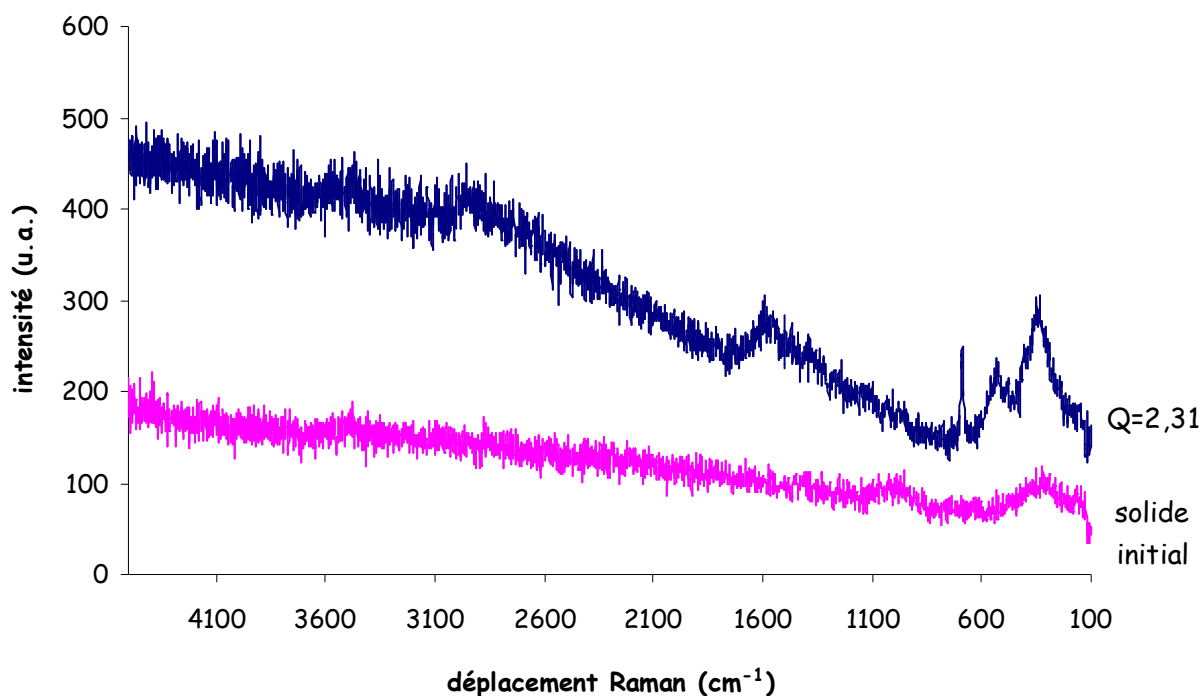


Figure 3B-17 : Spectre Raman obtenu pour  $Q=2,31$  mol/mol

D'après ce spectre, nous n'observons pas la présence d'hydrogène moléculaire attendu dans la région  $4000-4100\text{ cm}^{-1}$  [49] et qui pourrait être physisorbé à la surface du solide après interaction avec l'hydrogène.

Les liaisons de type S-H ont été observées dans la littérature entre  $2500$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{H}_2\text{S}$  [50], et vers  $590\text{ cm}^{-1}$  [51] dans le cas de liaisons S-H sur MoOS. Ici, aucune bande caractéristique de ce type de liaison n'a été mise en évidence.

Cependant, on note l'apparition de pics dans la région  $100-1100\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à ceux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (soit  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ).

Nous avons alors caractérisé les solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de  $Q$  dans la région  $150-950\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3B-18.



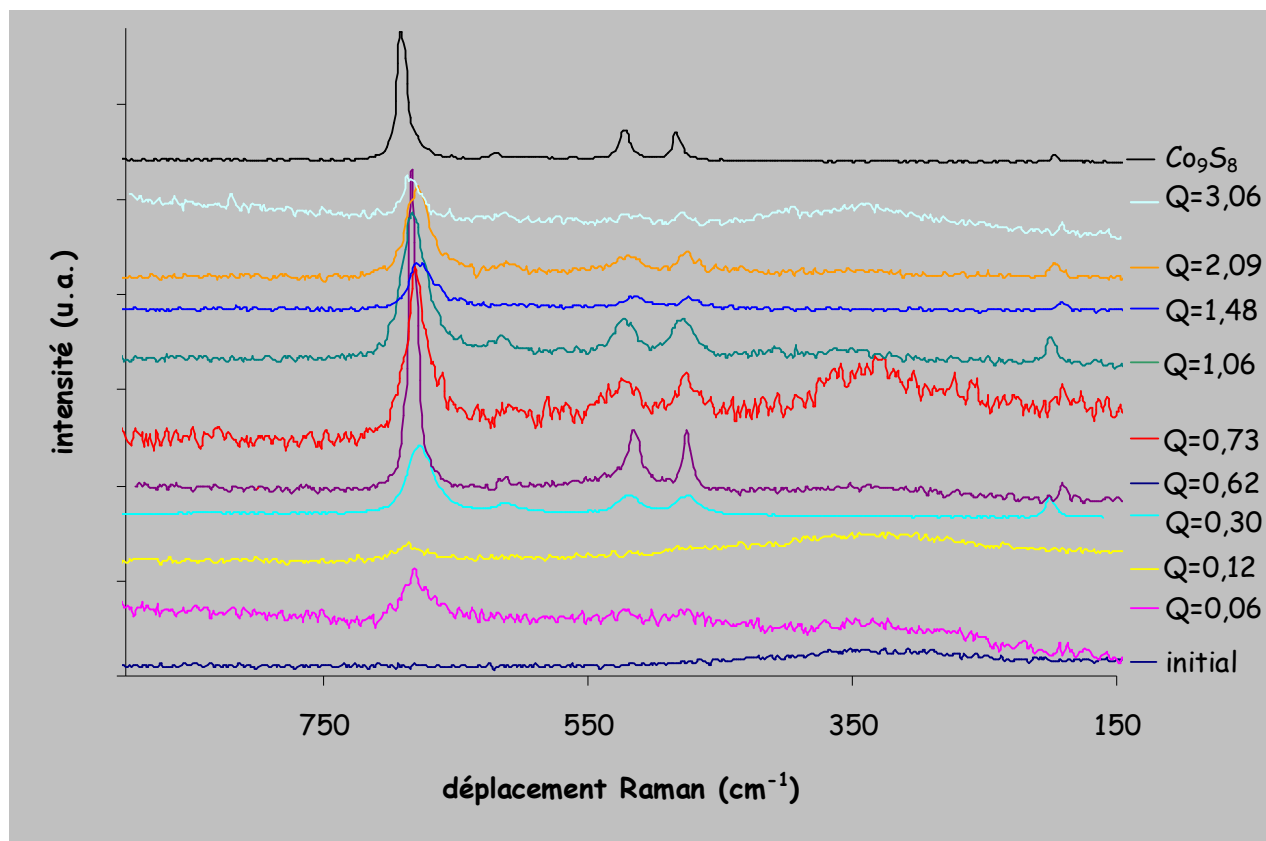


Figure 3B-18 : Spectres Raman des solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de Q

De même que dans le cas des expériences d'irradiation, la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est présente pour toutes les valeurs de Q. Cependant, les intensités des bandes observées sont très variables d'un échantillon à l'autre, contrairement aux diffractogrammes où l'intensité augmentait avec la valeur de Q.

Afin de vérifier une éventuelle hétérogénéité de la présence de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dans les échantillons, nous avons analysé différentes zones d'un solide ayant été en contact avec une quantité initiale d'hydrogène de 2,31 mol/mol. La figure 3B-19 présente les spectres Raman obtenus.

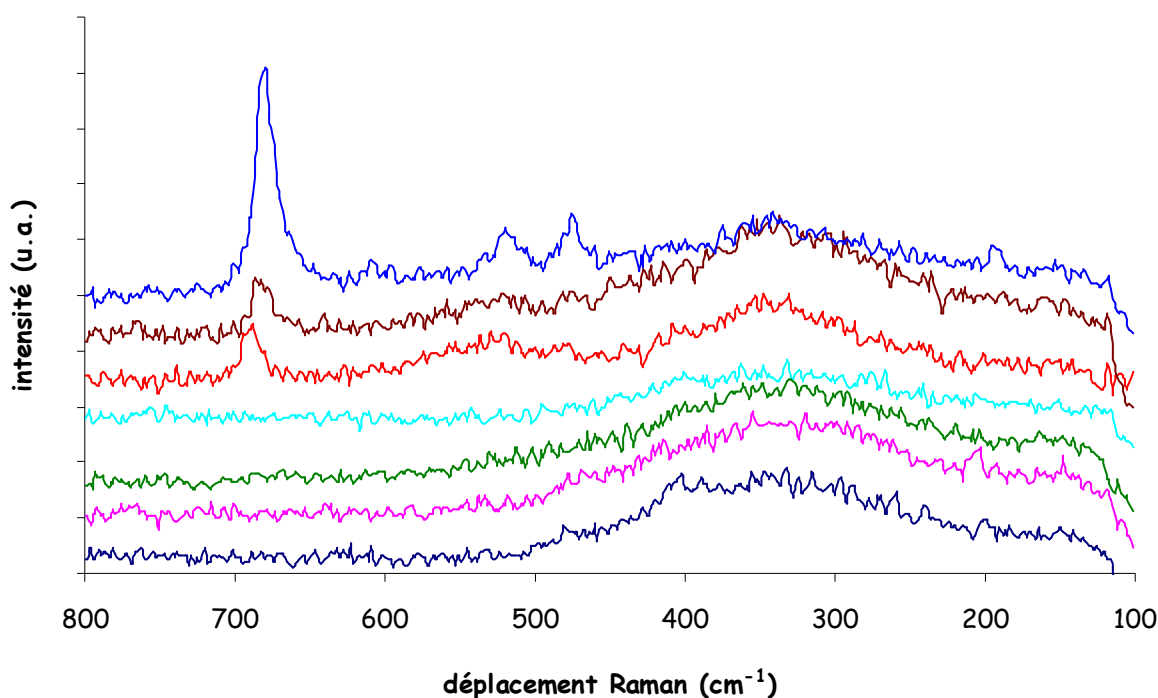


Figure 3B-19 : Spectres Raman de différentes zones d'un solide après interaction avec l'hydrogène pour  $Q=2,31$  mol/mol

La phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est répartie de manière très hétérogène dans le solide, ce qui a été observé quelle que soit la quantité initiale d'hydrogène introduite dans les cellules de manométrie.

### III.1.3.2. Cartographies Raman

La répartition de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  à la surface des pastilles d'hydroxosulfure de cobalt après interaction avec l'hydrogène dans les expériences de manométrie a été observée à l'aide de cartographies Raman.

La figure 3B-20 montre des micrographies Raman du solide initial et des solides saturés pour différentes quantités initiales d'hydrogène, ainsi que les cartographies correspondantes. Afin d'effectuer ces cartographies, qui indiquent la présence de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , nous nous sommes basés sur le pic le plus intense de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , c'est-à-dire à  $680\text{ cm}^{-1}$  (qui montre la présence de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ). La présence de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se manifeste donc sous la forme de pixels dégradés de gris selon l'intensité de la bande à  $680\text{ cm}^{-1}$ . Les zones sombres correspondent au solide non transformé. Notons que les expériences relatées ici ont été réalisées en Raman traditionnel (sous air).

### Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

#### Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente

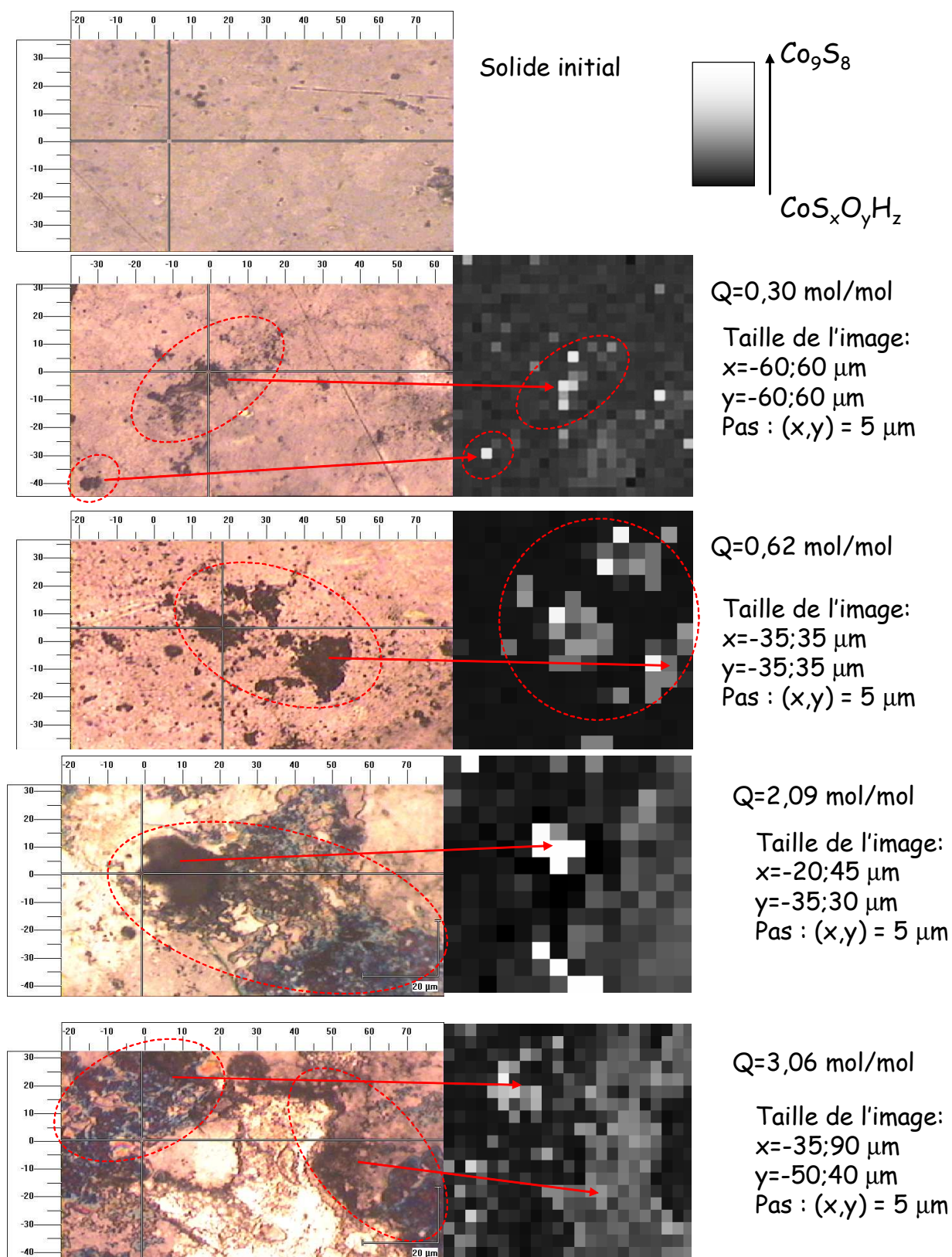


Figure 3B-20 : Microphotographies et cartographies Raman correspondantes pour différentes valeurs de Q

D'après les microphotographies présentées sur cette figure, il semble que les « tâches sombres » qui apparaissent à la surface de la pastille après interaction avec l'hydrogène soient dues à la formation

de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . De plus, cette phase est présente de façon plus abondante lorsque la quantité initiale d'hydrogène augmente. Cependant, le solide n'apparaît jamais complètement transformé.

### *III.1.3.3. Raman in-situ*

#### **i. Pourquoi une étude in-situ ?**

Plusieurs observations expérimentales nous font nous interroger sur la présence de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  :

- 1) En thermogravimétrie, la décomposition thermique du solide sous flux d'hélium conduit à la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (entre 400 et 600°C, *cf. chapitre 2*).
- 2) En spectroscopie Raman, lorsque la puissance de faisceau laser est supérieure à 2 mW, un échauffement local du solide intervient, conduisant à la transformation de l'hydroxosulfure de cobalt en  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (*cf. annexe D*).

Ces constatations indiquent que le solide est relativement sensible à la chaleur. De plus, en fin d'expérience, les cellules de manométrie sont ouvertes afin de récupérer le solide. Lors de la remise à l'air, nous avons observé un échauffement des pastilles. Ce phénomène pourrait être corrélé à la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  d'après les deux observations expérimentales exposées ci-dessus.

Une caractérisation in-situ du solide à l'issue de l'interaction  $\text{H}_2\text{-CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  permettrait de confirmer (ou non) la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et donc la réaction chimique proposée (3-6). C'est pourquoi une extension de la cellule de manométrie a été réalisée afin de l'adapter au microscope du spectromètre Raman.

La cellule Raman et les conditions d'analyses sont décrites dans l'*annexe D*. Les caractérisations Raman sont toutes effectuées selon le même protocole (tableau 3B-8).

	Raman traditionnel	Raman in-situ
Puissance du faisceau	2 mW	10 mW
Durée d'acquisition	120 secondes	
Volume analysé	1 $\mu\text{m}^3$	
Domaine étudié	100 à 1100 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau 3B-8 : Conditions d'analyse en spectroscopie Raman**

## ii. Spectres Raman de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et $\text{Co}_9\text{S}_8$

Lors des études en spectroscopie Raman traditionnelle, nous avons analysé les composés  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dont les spectres sont présentés sur la figure 3B-21.

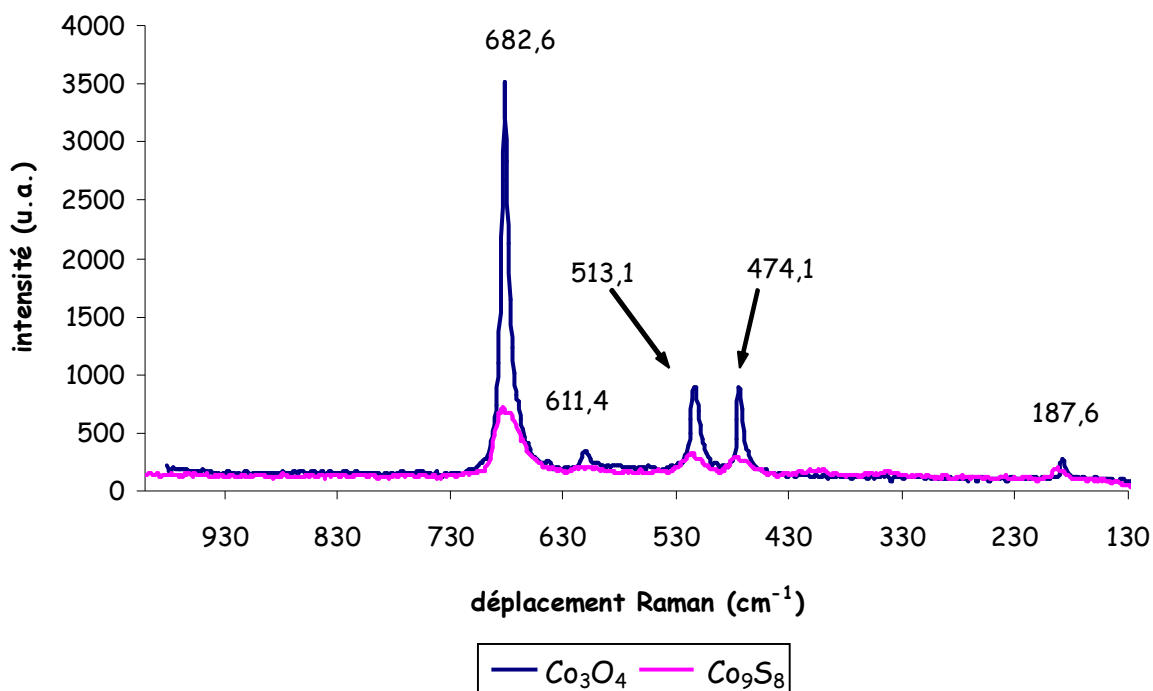


Figure 3B-21 : Spectres Raman de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en Raman traditionnel

Les bandes observées coïncident pour les deux composés. De plus, les données bibliographiques indiquent que les bandes observées correspondent à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (figure 3B-22).

Comme nous l'avons précédemment mentionné (*cf. paragraphe II.2.3. partie A*), le composé  $\text{Co}_9\text{S}_8$  s'oxyde sous air sous l'effet du faisceau laser.

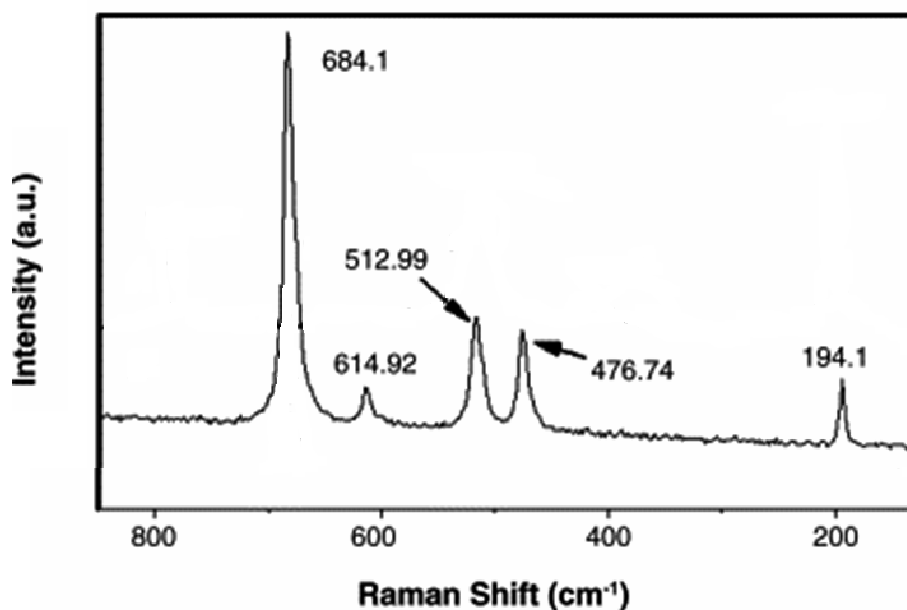


Figure 3B-22 : Spectre Raman de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  <sup>[52]</sup>

La cellule Raman in-situ nous permet de nous affranchir de la présence d'oxygène : pour cela, nous avons placé sous vide primaire une pastille de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  dans la cellule Raman in-situ, et nous l'avons caractérisée. La figure 3B-23 présente le spectre obtenu in-situ ainsi que celui de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour rappel.

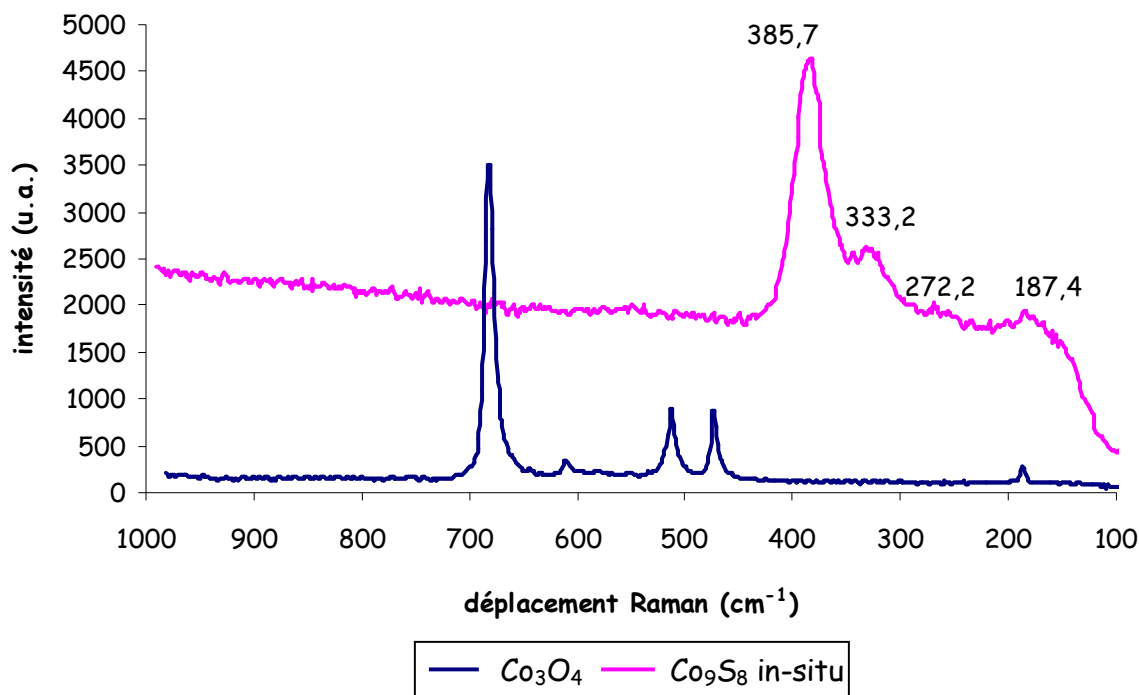
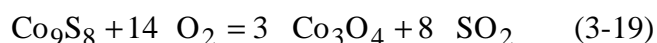


Figure 3B-23 : Spectres Raman de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  in-situ

On constate que le spectre obtenu pour  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est bien différent de celui obtenu pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ; le spectre de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est en accord avec la littérature <sup>[53]</sup>. La cellule in-situ a permis de montrer que sous l'effet de la puissance du faisceau laser en présence d'air,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se transforme en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , probablement selon la réaction (3-19) :

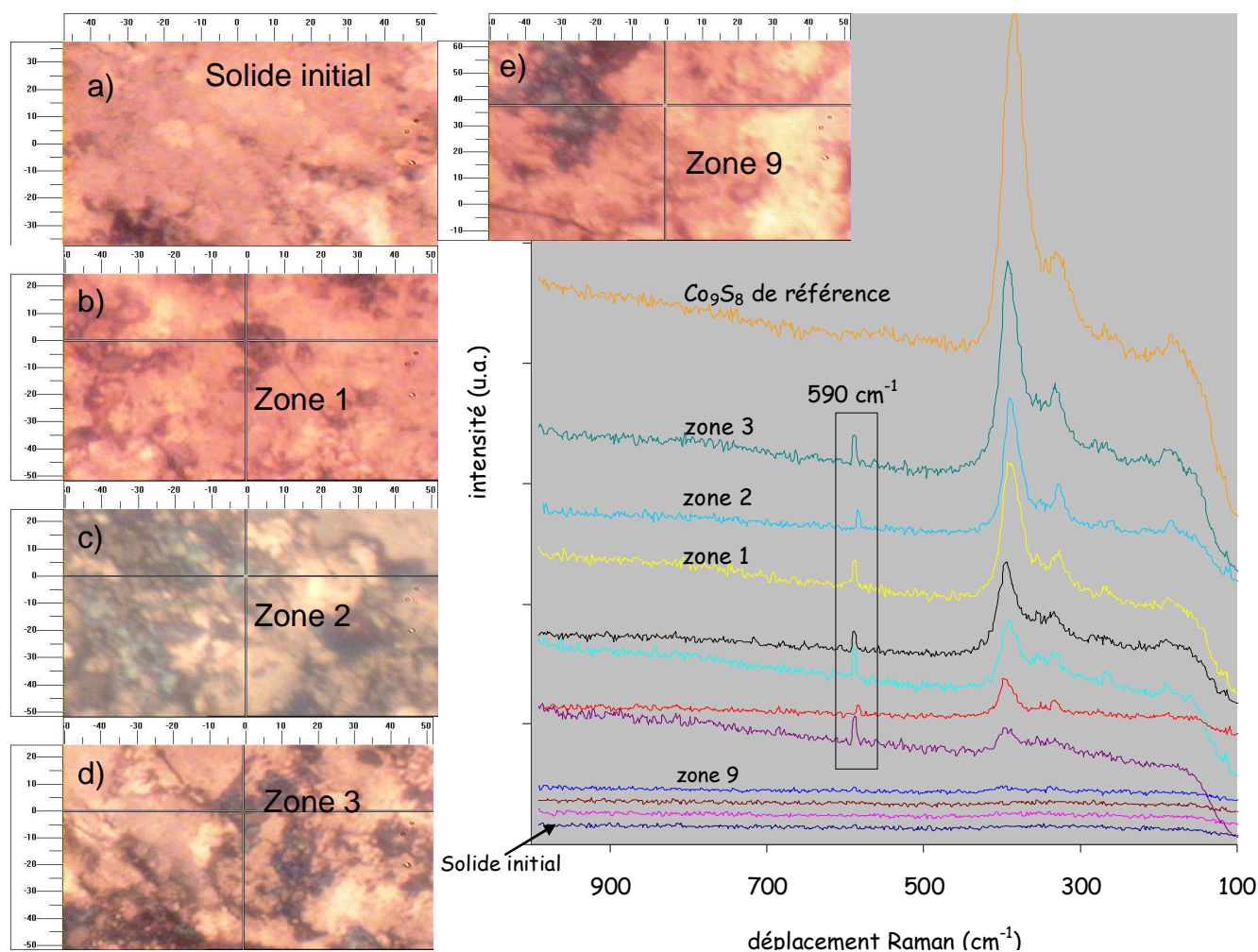


D'après les données thermodynamiques, cette réaction est possible dès la température ambiante, puisqu'à 298 K, la variation d'enthalpie libre dans les conditions standard est  $\Delta G^\circ = -1,32 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  et la variation d'enthalpie libre expérimentale de la réaction est  $\Delta G_{\text{exp}} = -1,36 \cdot 10^6 \text{ J.mol}^{-1}$  avec  $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ hPa}$  et  $P_{\text{SO}_2} = 0,1 \text{ hPa}$ .

### iii. Evolution sur deux semaines

Dans le but de caractériser le solide ayant été en contact avec l'hydrogène sans remise à l'air, nous avons effectué une expérience de manométrie sous hydrogène pur dans la cellule Raman in-situ selon les conditions suivantes :  $P_{\text{H}_2}^\circ = 1800 \text{ hPa}$  et  $m_{\text{solide}} = 150 \text{ mg}$ , soit  $Q = 1,3 \text{ mol/mol}$ . Nous avons tout d'abord analysé le solide initial sous vide primaire, puis le solide après interaction avec l'hydrogène pendant une semaine. La figure 3B-24 présente les micrographies et les spectres Raman associés obtenus par microspectroscopie Raman pour différentes zones de l'échantillon.





**Figure 3B-24 : Micrographies et spectres Raman obtenus pour l'hydroxosulfure de cobalt initial sous vide (a) et après interaction avec l'hydrogène (b,c,d,e) (différentes zones du même solide)**

Les images sont relativement floues, cela s'explique par la présence du hublot en quartz entre la pastille de solide et l'objectif du microscope (x 50). De même que sous air, le spectre Raman du solide initial ne présente aucune bande caractéristique.

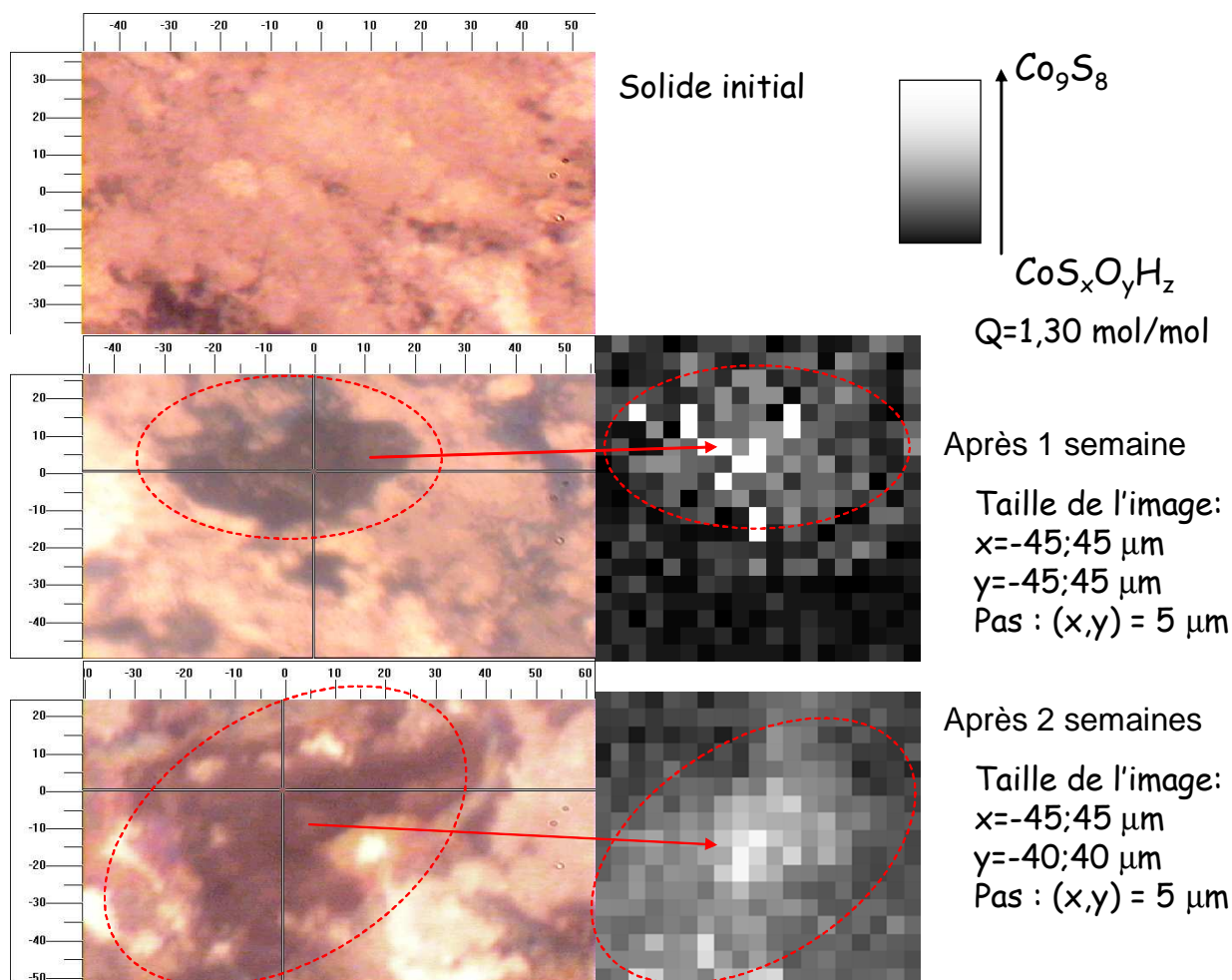
Après interaction avec l'hydrogène, on observe l'apparition de nouvelles « tâches sombres » assez nombreuses. Les spectres Raman associés à l'analyse de différentes zones de l'échantillon après une semaine d'interaction avec l'hydrogène montrent que la surface du solide est très hétérogène. Certaines zones correspondent à la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , d'autres au solide initial non transformé. De plus, on note la présence d'une bande supplémentaire à  $590\text{ cm}^{-1}$  pour les spectres du solide après interaction avec l'hydrogène et pour lesquels la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est présente. Cette bande n'est pas présente sur le spectre de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  de référence. Nous avons attribué cette bande aux liaisons de type S-H<sup>[51]</sup>.

Nous avons mis en évidence la présence de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  après une semaine d'interaction avec l'hydrogène. Cela confirme qu'une réaction chimique se produit. De plus, nous avons observé la présence de liaisons S-H. Il peut s'agir de groupes S-H ou de  $\text{H}_2\text{S}$  physisorbé à la surface du solide. Etant donné que l'on observe conjointement la présence de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et de liaisons S-H, l'existence de



sulfure d'hydrogène physisorbé à la surface du solide (formé d'après la réaction (3-6)) semble plus probable.

Afin de compléter ces analyses Raman, nous avons effectué des cartographies des échantillons après une et deux semaines d'interaction avec l'hydrogène (figure 3B-25).



**Figure 3B-25 : Cartographies Raman in-situ après interaction avec l'hydrogène pendant une et deux semaines**

Les images présentées sur cette figure correspondent aux zones étudiées pour la cartographie. Elles montrent la croissance de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  à la surface de la pastille au cours du temps.

Afin de mieux estimer le temps au bout duquel la formation du  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est détectable, et pour suivre l'évolution de la répartition de ce composé, une étude cinétique sur deux jours a été réalisée.

#### iv. Evolution sur deux jours

Dans le but d'estimer à quel moment la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se forme, nous avons effectué une expérience de manométrie sous hydrogène pur dans la cellule Raman in-situ selon les conditions suivantes :  $P_{\text{H}_2}^\circ = 1800 \text{ hPa}$  et  $m_{\text{solide}} = 150 \text{ mg}$  soit,  $Q = 1,3 \text{ mol/mol}$ . Les cartographies obtenues sont présentées sur la figure 3B-26.

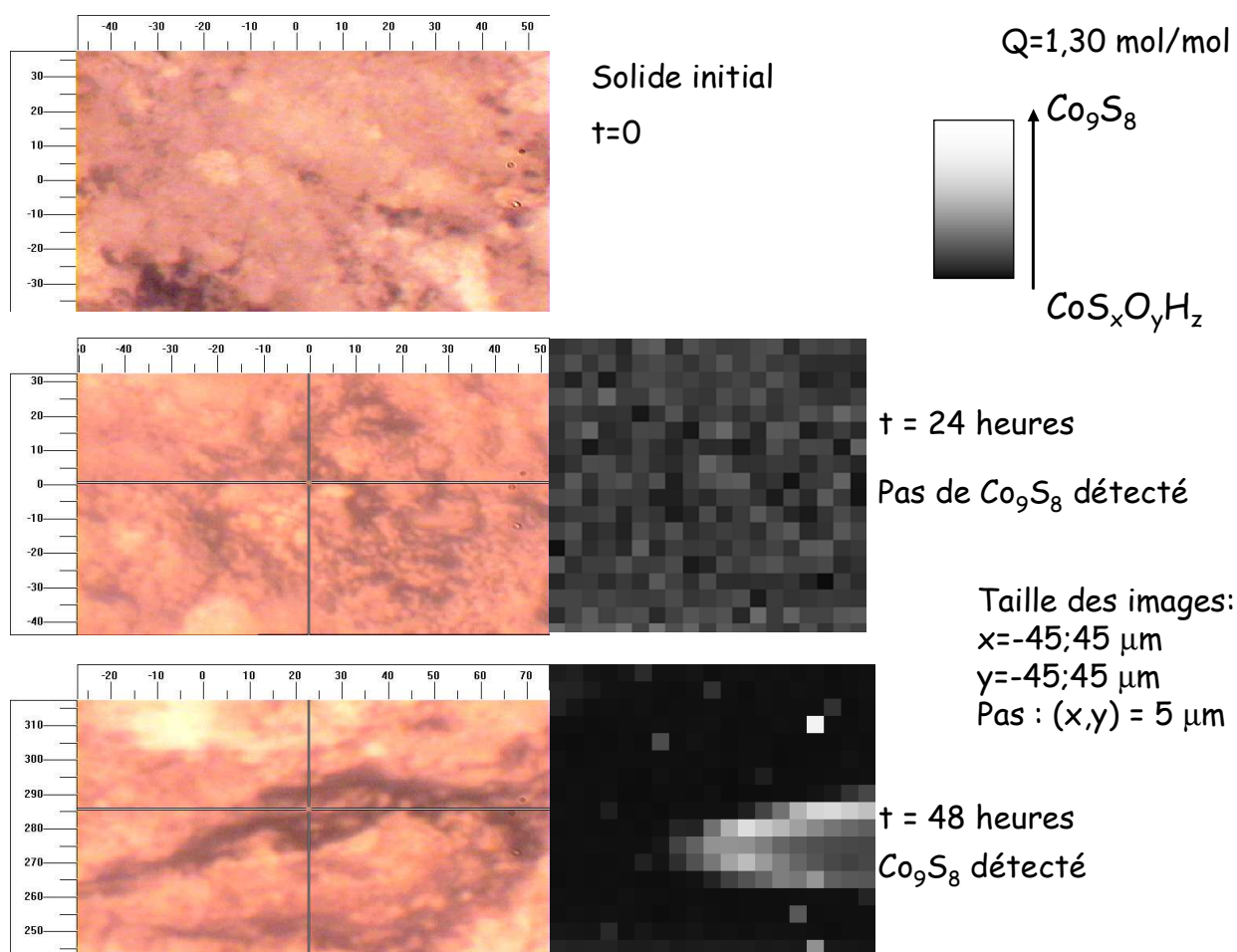


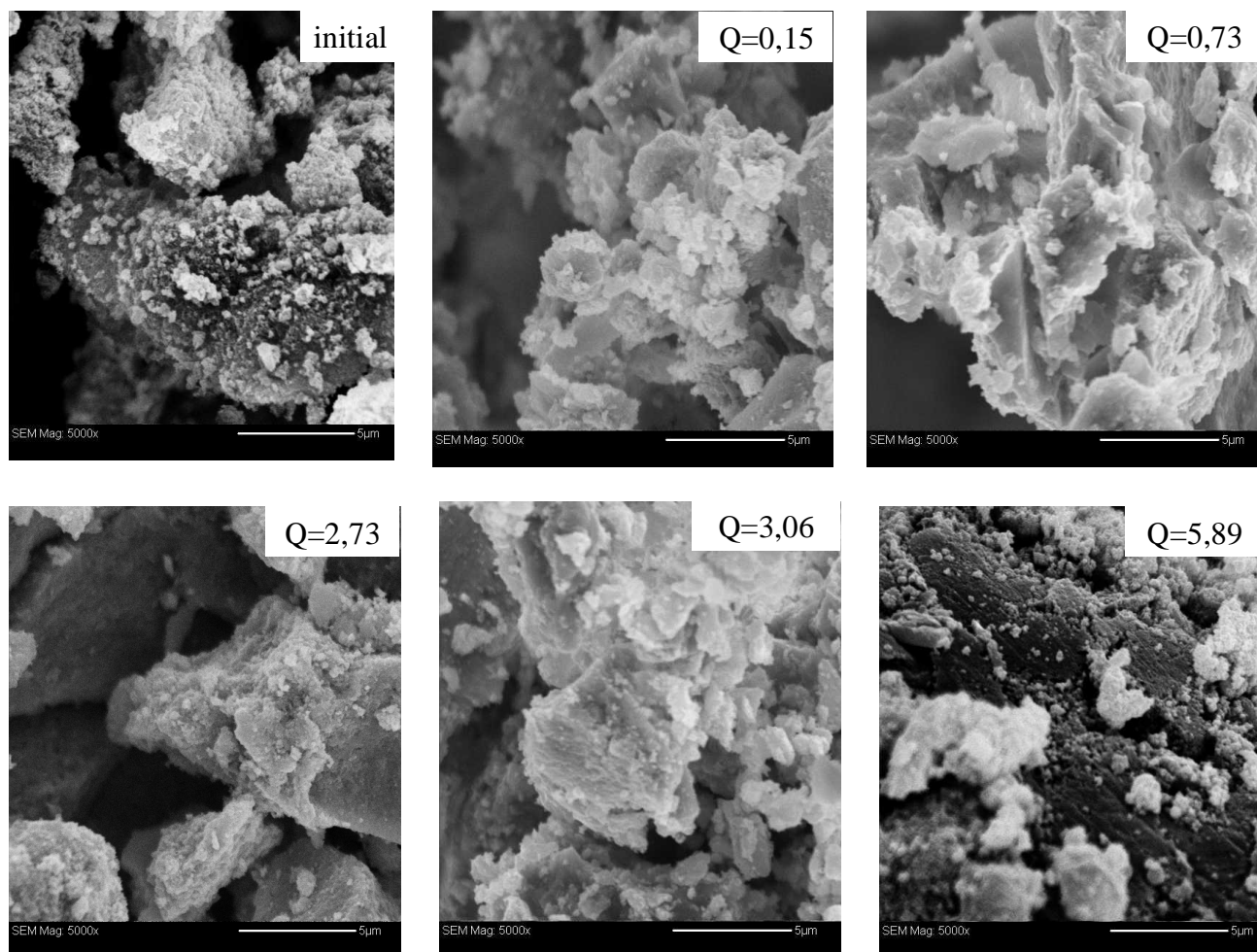
Figure 3B-26 : Cartographies Raman in-situ du solide après un et deux jours d'interaction avec l'hydrogène

La phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  semble déjà se former entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> jour. Cette formation est partielle et ne concerne qu'une très faible proportion du solide initial. De plus, dans cette expérience, nous n'avons sondé qu'une petite surface de l'échantillon. Cela signifie, après 24 heures sous hydrogène, que la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  peut être présente dans une autre zone ou dans des proportions non détectable par spectroscopie Raman.

## III.2. Caractérisation morphologique

### III.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 3B-27 présente des micrographies de solides après interaction avec l'hydrogène, en fin d'expérience, lorsque la pression est constante, pour différentes valeurs de  $Q$ .



**Figure 3B-27 : Micrographies de solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de Q (grossissement x 5000)**

Quelle que soit la valeur de Q, nous n'observons pas de changements morphologiques du solide après interaction avec l'hydrogène. (Le MEB ne permet donc pas d'observer une évolution du solide après avoir été en contact avec de l'hydrogène).

### **III.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Nous avons caractérisé l'hydroxosulfure de cobalt avant et après interaction avec l'hydrogène par microscopie électronique en transmission champ clair/champ sombre. Cette technique permet d'observer les phases en position de diffraction.

Les images présentées sur la figure 3B-28 représentent l'hydroxosulfure de cobalt initial.

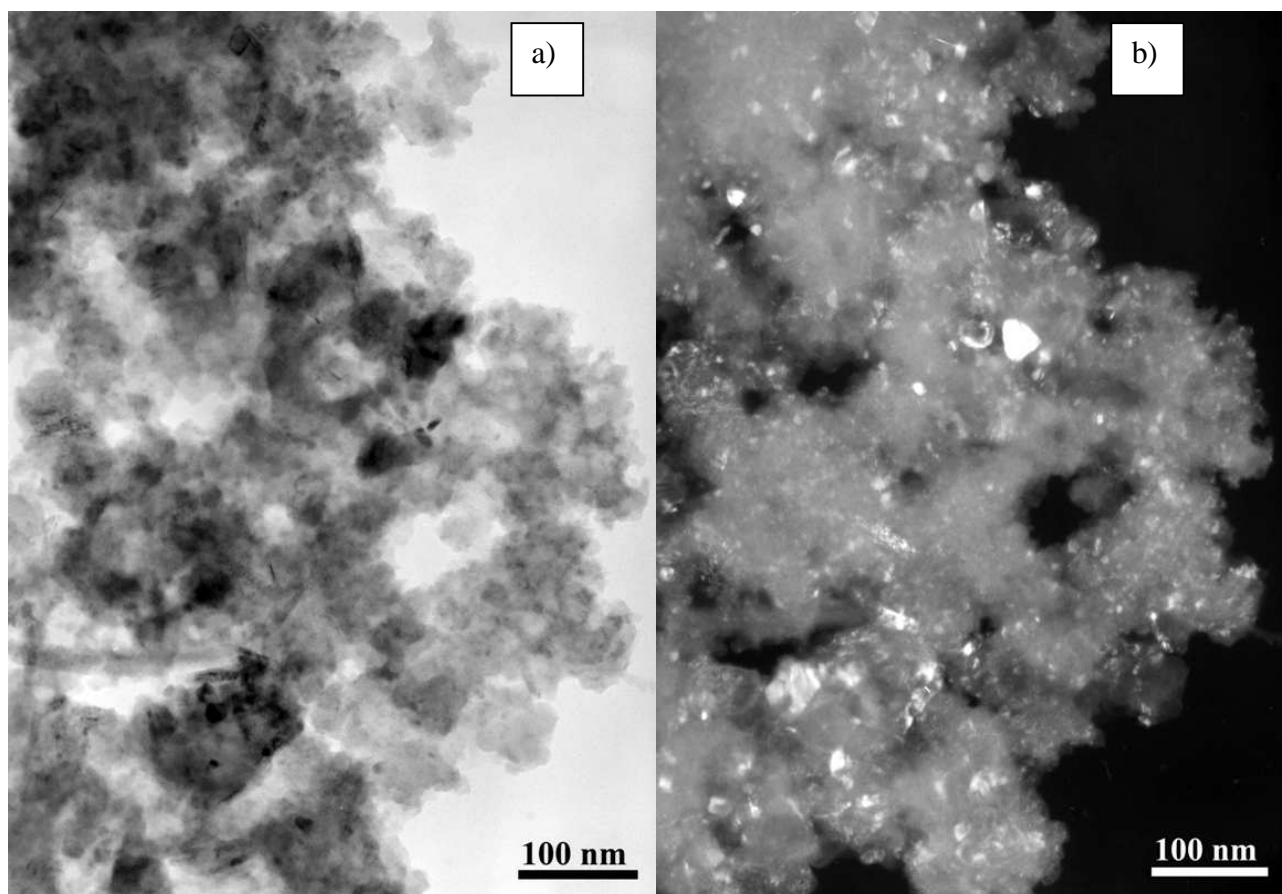


Figure 3B-28 : Images MET du solide initial obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre

Les grains apparaissant en blanc sur la figure 3B-28 b) correspondent aux grains d'hydroxyde de cobalt en position de diffraction dans le solide initial.

La figure 3B-29 montre les images MET obtenues pour  $Q = 0,06$  mol/mol, c'est-à-dire pour un solide saturé sous 200 hPa d'hydrogène initial dans une cellule de volume  $21 \text{ cm}^3$  et une masse de 150 mg.

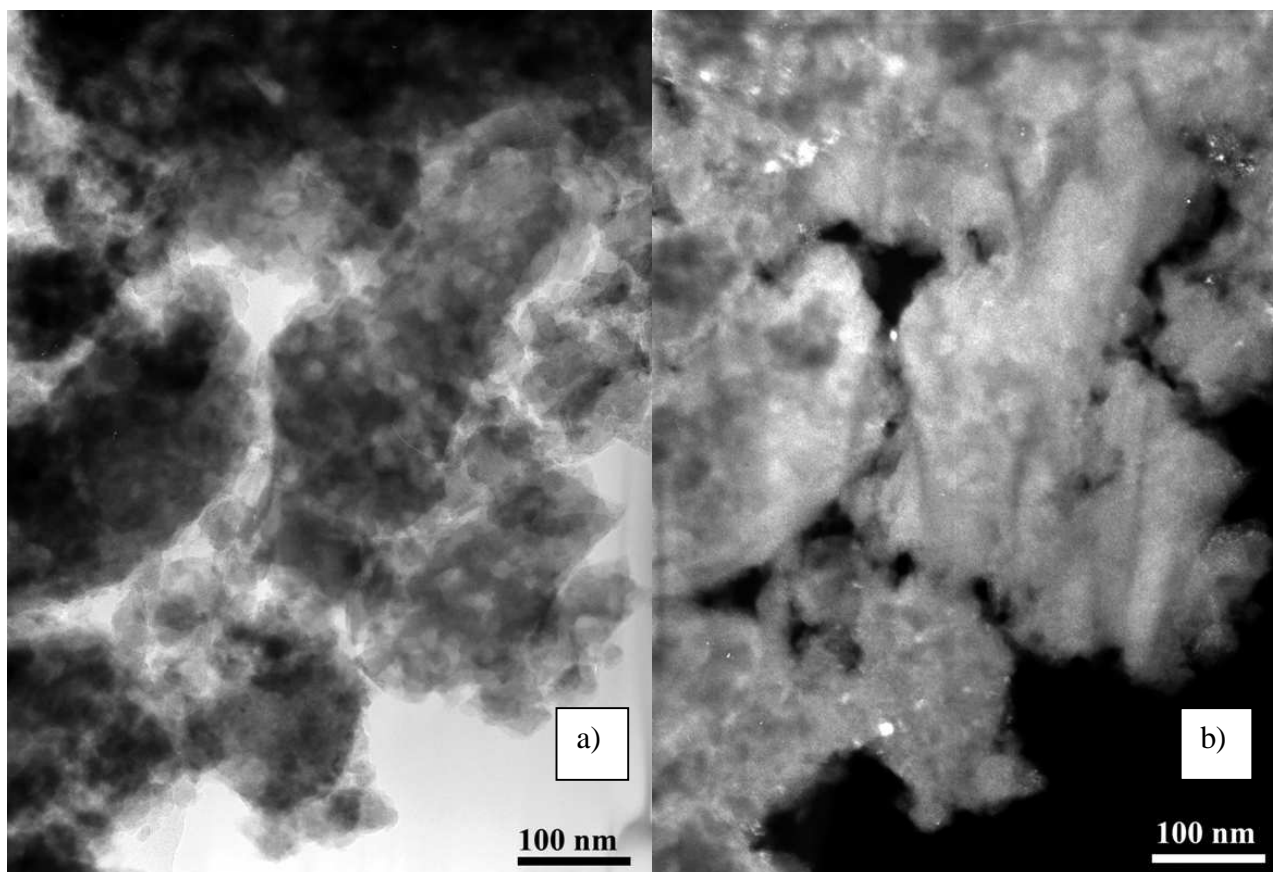


Figure 3B-29 : Images MET du solide pour  $Q = 0,06$  mol/mol obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre

Sur ces micrographies, on observe seulement très peu de grains qui diffractent. Ils sont très petits et correspondent à la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

La figure 3B-30 présente les images MET obtenues pour  $Q = 3,05$  mol/mol, c'est-à-dire pour un solide saturé sous 1800 hPa d'hydrogène initial dans une cellule de volume  $52 \text{ cm}^3$  et une masse de 150 mg.



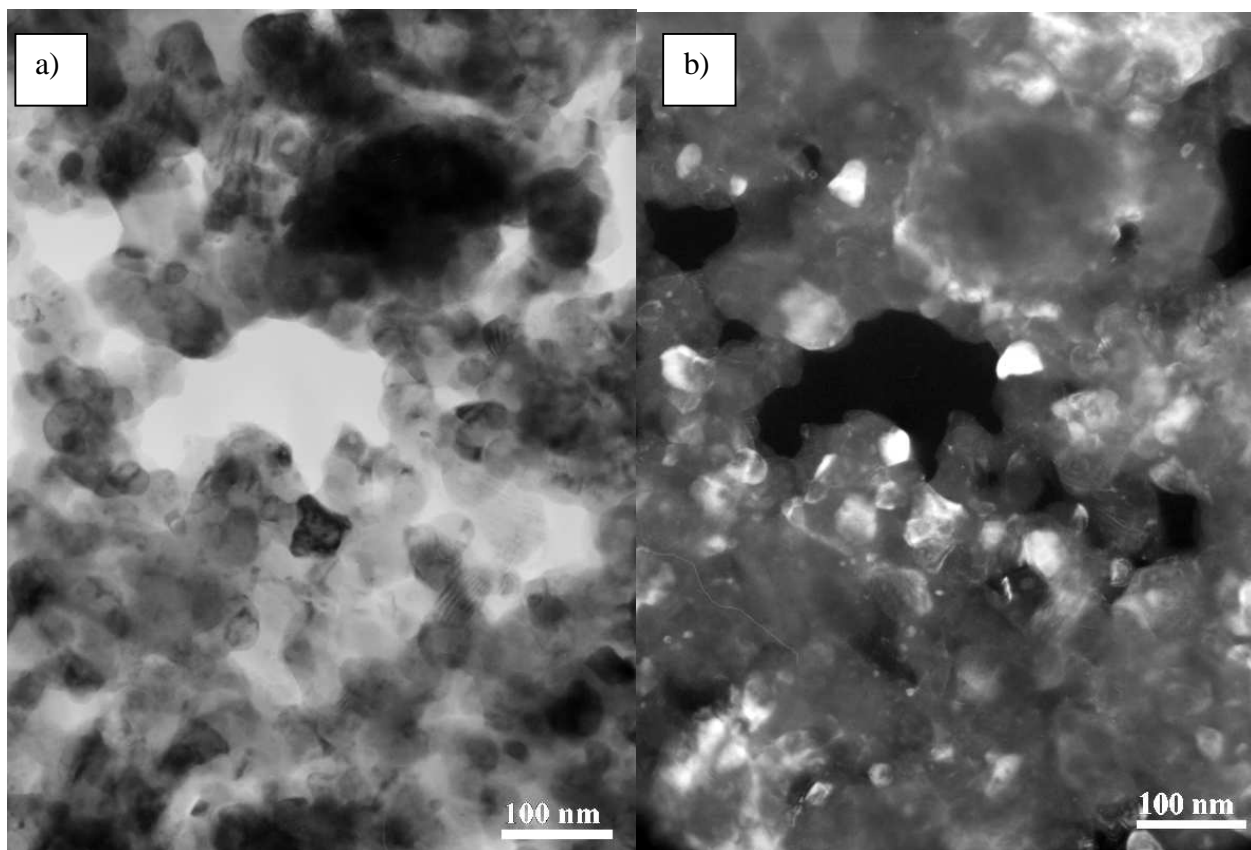


Figure 3B-30 : Images MET du solide pour  $Q = 3,05$  mol/mol obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre

Les grains apparaissant en blanc sur la figure 3B-30 b) correspondent aux grains de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  en position de diffraction dans le solide initial. Ces grains ont une taille de l'ordre de l'ordre de 100 nm et sont donc plus gros que les grains du solide initial (environ 20 nm).

### III.3. Caractérisation texturale

Nous avons mesuré la surface spécifique des solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de  $Q$ . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3B-9.

Valeur de $Q$ (mol/mol)	Solide initial	0,12	2,08	3,05
$S_{\text{spé}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	100	95	10,2	10,5

Tableau 3B-9 : Evolution de la surface spécifique des solides après interaction avec l'hydrogène

La surface spécifique semble chuter avec l'augmentation de la quantité initiale d'hydrogène<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> La chute de surface spécifique peut également être due à une oxydation du solide.

La masse volumique ( $\rho$ ) de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  vaut environ  $5,5 \text{ g/cm}^3$ . D'après la formule (3-20), on peut déterminer le diamètre moyen des grains ( $d$ ), en supposant des grains sphériques et non poreux :

$$S = 6/(\rho * d) \quad (3-20).$$

On détermine alors un diamètre moyen d'environ 110 nm, en prenant une valeur de la surface spécifique de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (comme indiqué dans le tableau 3B-9), ce qui est en accord avec les observations effectuées par MET.

L'interaction du solide avec l'hydrogène induit donc un grossissement des grains de la poudre.

### III.4. Analyses chimiques

Les échantillons ont été caractérisés par ERDA et RBS après interaction avec l'hydrogène afin de doser les éléments cobalt, soufre, oxygène et hydrogène. Les spectres ERDA obtenus sont présentés sur la figure 3B-31. On rappelle que l'analyse par détection des protons de recul permet de quantifier l'hydrogène.

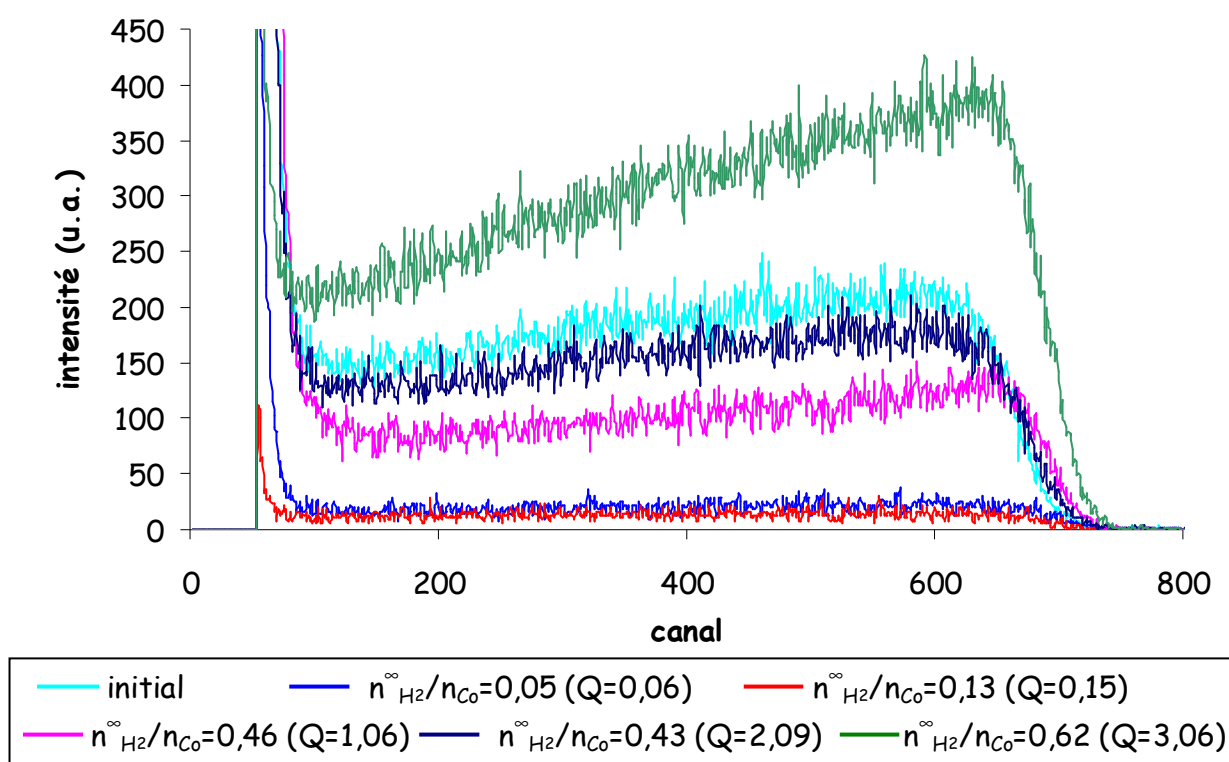


Figure 3B-31 : Spectres ERDA des solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes quantités initiales d'hydrogène

Lorsque le solide n'est pas saturé en hydrogène, pour les faibles valeurs de  $Q$  (0,06 et 0,15 mol/mol), les échantillons contiennent très peu d'hydrogène. Plus la quantité initiale d'hydrogène

augmente, et plus la quantité d'hydrogène est importante au sein du solide (profondeur analysée d'environ 700 nm).

Le tableau 3B-10 présente les quantités en éléments cobalt, soufre, oxygène et hydrogène déterminées par l'ajustement des spectres RBS et ERDA.

Q (mol/mol)	$n_{H_2}^\infty/n_{Co}$ (mol/mol)	Co (% at)	S (% at)	O (% at)	H (% at)	Formule brute
3,06	0,62	26	29	28	17	$CoS_{1,12}O_{1,08}H_{0,65}$
2,09	0,42	27,5	30	34,2	8,3	$CoS_{1,09}O_{1,24}H_{0,30}$
1,06	0,46	31	32	31,2	5,8	$CoS_{1,03}O_{1,01}H_{0,19}$
0,15	0,13	26	27	46,24	0,76	$CoS_{1,04}O_{2,42}H_{0,03}$
0,06	0,05	32,86	33	33	1,14	$CoSOH_{0,03}$

**Tableau 3B-10 : Composition en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des échantillons après interaction avec l'hydrogène**

D'après le chapitre 2, la composition d'un solide initial déduite des analyses ERDA/RBS est homogène d'un lot à l'autre et vaut en moyenne  $CoSO_{2,1}H_{0,4}$ .

Les analyses présentées dans le tableau ci-dessus montrent que les quantités en éléments cobalt et soufre ne sont pas modifiées après interaction avec l'hydrogène, et ce quelle que soit la quantité d'hydrogène fixé par le solide. Pour de faibles quantités initiales d'hydrogène, il n'y a pratiquement plus d'hydrogène dans le solide. Plus la valeur de Q augmente, plus la quantité d'hydrogène présente dans le solide augmente. Comme la quantité d'eau produite par la réaction chimique (3-6) augmente avec la valeur de Q, ce résultat n'est pas anormal.



### III.5. Analyse de la phase gazeuse

Nous avons également analysé la phase gazeuse par spectrométrie de masse après interaction avec l'hydrogène. Pour cela, nous avons prélevé le contenu du gaz restant dans les cellules de manométrie en fin d'expérience, avant de les ouvrir pour récupérer le solide.

Afin de déterminer la nature des dégagements gazeux éventuels, nous avons balayé de 1 à 100 les masses détectées par spectrométrie de masse. Ce type d'analyse nous permet également de vérifier l'éventuelle présence de fuite lors des expériences de manométrie.

Les gaz présents dans le flacon de prélèvement sont dans tous les cas de l'hydrogène et de l'eau. Nous n'avons jamais détecté de sulfure d'hydrogène.

Le tableau 3B-11 indique les rapports des intensités des pics de masse 2 et 18 ( $I_{H_2}/I_{H_2O}$ ) mesurés par spectrométrie masse, en fonction de la quantité d'hydrogène fixé par le solide et de la valeur de Q (quantité initiale d'hydrogène).



Q (mol/mol)	$n_{\text{H}_2}^{\infty}/n_{\text{Co}}$ (mol/mol)	Pression finale en manométrie (hPa)	$I_{\text{H}_2}/I_{\text{H}_2\text{O}}$
0,15	0,13	12,4	0,4
0,3	0,28	32,3	1,2
0,44	0,22	248,5	20
0,61	0,46	99,8	15
0,61	0,43	298	17
0,73	0,39	350,5	35
0,93	0,62	503,8	21
1,06	0,46	1016,1	27
1,48	0,42	717,2	32
2,09	0,42	1129,3	24
3,06	0,62	1437,5	19

Tableau 3B-11 : Rapports  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  déterminés par spectrométrie de masse pour différentes valeurs de Q

Sur la figure 3B-32, qui représente  $I_{\text{H}_2}/I_{\text{H}_2\text{O}}$  en fonction de  $n_{\text{H}_2}^{\infty}/n_{\text{Co}}$ , on constate que plus la quantité d'hydrogène fixé par le solide augmente et plus le rapport  $I_{\text{H}_2}/I_{\text{H}_2\text{O}}$  augmente. Lorsque le solide approche de sa capacité maximale de stockage d'hydrogène, on constate que ce rapport est globalement constant et vaut en moyenne  $24 \pm 7$ .

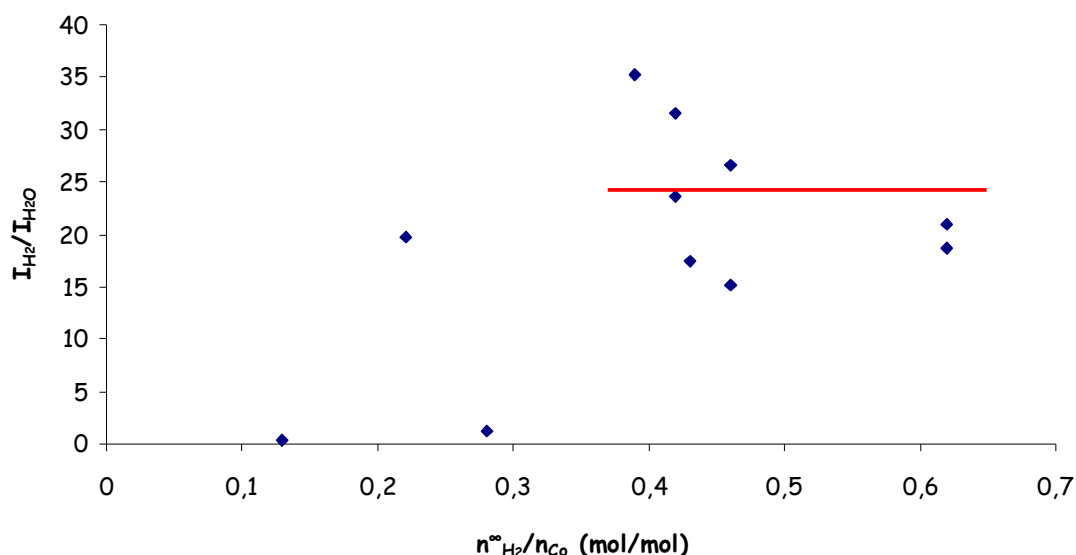


Figure 3 B-32 :  $I_{\text{H}_2}/I_{\text{H}_2\text{O}}$  en fonction de  $n_{\text{H}_2}^{\infty}/n_{\text{Co}}$

Ces résultats sont difficiles à interpréter d'un point de vue quantitatif. Ils montrent néanmoins la présence d'eau dans la phase gazeuse, même à de faibles pressions initiales d'hydrogène.

#### IV. Etude de la renversabilité du phénomène

Nous avons étudié la renversabilité du phénomène d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène afin de vérifier si l'hydrogène pouvait désorber à température ambiante.

Nous avons pour cela utilisé les cellules de manométrie selon différentes procédures :

- 1) la première étape consiste à effectuer une expérience de manométrie dans les conditions habituelles,
- 2) ensuite, nous effectuons un pompage de la cellule pendant deux heures, afin d'éliminer l'hydrogène résiduel,
- 3) enfin, soit nous réintroduisons la même pression initiale d'hydrogène, soit nous laissons la cellule sous vide statique afin de suivre une éventuelle remontée de la pression.

Les conditions des expériences réalisées sont résumées dans le tableau 3B-12.

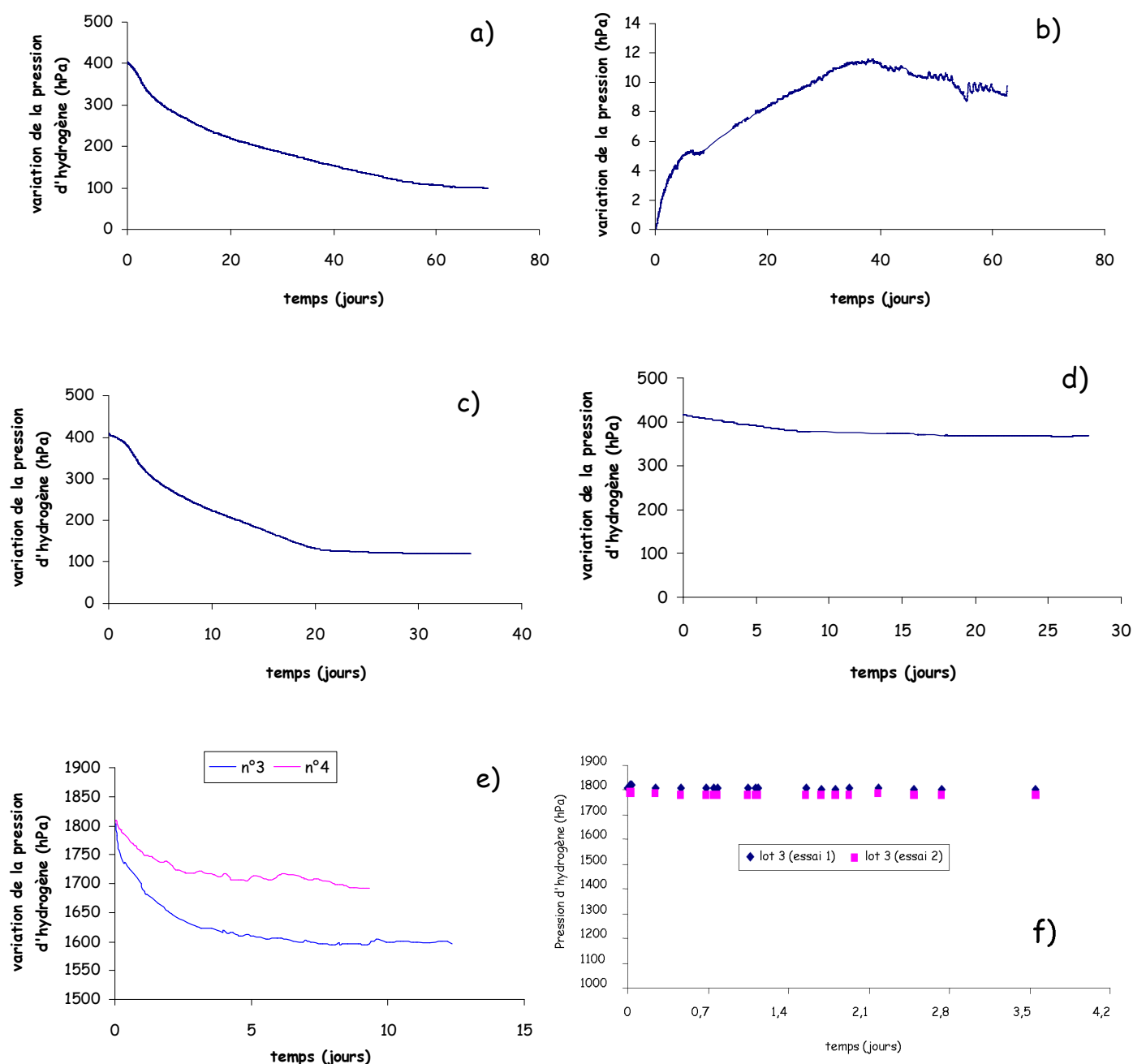
N° de l'expérience		1	2	3	4
Etape 1	P° (hPa)	400	400	1800	1800
Etape 2	P° (hPa)	0	400	1800	1800
	Q (mol/mol)	0,62	0,61	6,65	5,89
	$n_{H_2}^{\infty}/n_{Co}$ (mol/mol)	0,46 <sup>a</sup>	0,43 <sup>a</sup> +0,05 <sup>b</sup>	0,42 <sup>a</sup>	0,75 <sup>a</sup>

**Tableau 3B-12 : Conditions des expériences de renversabilité (a et b : quantité d'hydrogène fixé aux étapes 1 et 2 respectivement)**

La figure 3B-33 présente les courbes de variation de la pression en fonction du temps obtenues pour les deux étapes.

### Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

#### Partie B : Sorption d'hydrogène puis réaction chimique lente



**Figure 3B-33 : Variation de la pression en fonction du temps pour l'expérience n°1 a) 1<sup>ère</sup> étape, b) 2<sup>ème</sup> étape ; l'expérience n°2 c) 1<sup>ère</sup> étape, d) 2<sup>ème</sup> étape ; l'expérience n°3 e) 1<sup>ère</sup> étape, f) 2<sup>ème</sup> étape**

Concernant l'expérience n°1, dans la deuxième partie de l'expérience, la cellule est sous vide statique et on observe une remontée de la pression (d'environ 12 mbar). L'analyse par spectrométrie de masse a révélé qu'il s'agissait uniquement d'eau. Nous n'avons pas détecté d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène. Le phénomène ne semble donc pas renversable.

Cependant, le pompage en fin de première étape a pu provoquer une désorption de l'hydrogène fixé par le solide. C'est pourquoi nous avons réalisé une deuxième expérience dans les mêmes conditions initiales de pression, masse et volume de cellule. Si l'hydrogène est désorbé pendant le

pompage, alors nous devrions observer la même courbe de manométrie que lors de la première étape.

On constate que les figures 3B-33 c) et d) sont différentes ainsi que les quantités d'hydrogène fixé dans les deux étapes (0,43 et 0,05 mol/mol).

Lorsque la quantité initiale d'hydrogène est largement en excès, ( $Q=5,89$  et  $6,65$  mol/mol), la pression d'hydrogène dans la deuxième étape reste constante.

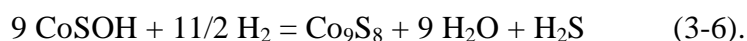
Ces expériences montrent que l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt est un phénomène non renversable, ce qui est d'ailleurs en accord avec la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

## V. Conclusion

Nous avons dans un premier temps déterminé la capacité maximale de stockage d'hydrogène grâce aux expériences de manométrie. Nous avons montré qu'il est nécessaire de définir un rapport, noté  $Q$ , qui permet de tenir compte des différents paramètres expérimentaux : la pression initiale d'hydrogène  $P^\circ_{\text{H}_2}$ , le volume de la cellule  $V$  et la masse de solide initiale  $m^\circ_{\text{solide}}$ .

**Pour des valeurs  $Q < 1$  mol/mol, la fixation d'hydrogène est proportionnelle à  $Q$  avec une très bonne reproductibilité. Pour des valeurs  $Q > 1$  mol/mol, la capacité maximale de stockage d'hydrogène est atteinte : elle vaut  $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de cobalt, cependant, les valeurs obtenues sont très dispersées.**

Nous avons testé plusieurs modèles pouvant expliquer le phénomène d'interaction  $\text{H}_2\text{-CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ . Nous avons supposé deux étapes : une sorption d'hydrogène, puis une réaction chimique lente. L'allure des courbes cinétiques obtenues par thermogravimétrie et manométrie ne permet pas de mettre en évidence la réaction chimique consécutivement à la sorption d'hydrogène :



En effet, si nous envisageons cette réaction chimique, nous devrions observer une perte de masse dans le cas de la thermogravimétrie et une augmentation de la pression dans celui de la manométrie. Ces phénomènes n'ont jamais été observés. C'est pourquoi, nous avons supposé que la réaction chimique est négligeable devant la sorption d'hydrogène. Nous avons donc envisagé des modèles de dissolution, d'adsorption (dissociative ou non) et d'adsorption et diffusion.

Toutefois, aucun des modèles envisagés n'a permis d'expliquer le phénomène se produisant lors de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt.

De plus, les caractérisations effectuées ont également confirmé que cette hypothèse d'une transformation en deux étapes (sorption puis réaction chimique lente) ne convient pas. En effet, la

caractérisation du solide a mis en évidence la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  selon différentes techniques (DRX, spectroscopie Raman, MET, BET), et cela pour toutes les pressions initiales d'hydrogène. De plus, l'apparition de cette phase se produit rapidement, probablement entre le premier et le deuxième jour d'interaction avec l'hydrogène. Cette observation, obtenue grâce à la spectroscopie Raman in-situ, est en contradiction avec l'hypothèse proposée dans cette partie. En outre les cartographies Raman et la microscopie électronique en transmission montrent que la réaction chimique n'est pas négligeable étant donné l'abondance de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

La phase minoritaire,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , présente initialement, disparaît dès  $Q = 0,18 \text{ mol/mol}$  (DRX, spectroscopie infrarouge).

L'analyse de la phase gazeuse après interaction du solide avec l'hydrogène a mis en évidence la présence d'eau. Nous n'avons jamais détecté de sulfure d'hydrogène. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à température ambiante, il resterait adsorbé sur le solide.

Pour finir, nous avons effectué une expérience d'interaction avec l'hydrogène en deux étapes :

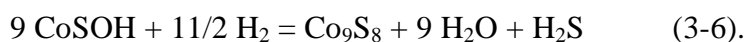
- dans un premier temps, le solide a été placé dans une cellule de manométrie en présence de 1800 hPa pendant deux semaines,
- puis, nous avons ensuite placé le solide sous vide statique pendant trois semaines, dans une cellule étanche équipée d'une balance.

Dans le cas de l'hypothèse d'une sorption d'hydrogène suivie d'une réaction chimique, la première étape de cette expérience se rapporte à la sorption d'hydrogène et la deuxième partie, à la réaction chimique. Le suivi de la masse du solide devrait présenter une variation dans le cas où cette hypothèse serait vérifiée. Cette expérience a été réalisée deux fois. Le suivi de la masse ne présente aucune variation et montre ainsi que l'hypothèse d'une adsorption suivie d'une réaction chimique lente n'est pas acceptable. Le solide « a besoin » d'être sous hydrogène pour interagir avec celui-ci. Il faut donc envisager que le « piégeage » de l'hydrogène s'effectue par la réaction chimique (3-6).

**Nous pouvons donc rejeter l'hypothèse d'une transformation en deux étapes comprenant une sorption d'hydrogène, suivie de la réaction chimique (3-6).** Nous allons maintenant discuter de notre deuxième hypothèse, selon laquelle l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt est régie par la réaction chimique (3-6), et fait intervenir les processus de germination et croissance de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

***Partie C : Réaction chimique***

Nous émettons l'hypothèse selon laquelle l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt est régie par la réaction chimique (3-6) :



Cette réaction est une réaction hétérogène, mettant en jeu des phases solides et une phase gazeuse. On admet généralement que la transformation produisant une nouvelle phase solide se fait par l'intermédiaire de deux processus complexes mais de natures bien différentes : la germination et la croissance.

Dans cette dernière partie, nous allons définir ces deux termes et donner les principes de la démarche nécessaire à la modélisation de la cinétique d'une réaction. Puis, nous développerons les arguments et les expériences en faveur de la réaction chimique seule. Nous présenterons également une approche qualitative de la modélisation de la réaction chimique. Nous terminerons ce chapitre par le mécanisme envisagé pour expliquer la formation de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et nous conclurons.

## **I. Germination-croissance : définition et démarche** <sup>[54,55,56]</sup>

### **I.1. La germination et la croissance**

Au cours de la transformation d'un solide A en solide B, deux processus interviennent : la germination de la nouvelle phase B et sa croissance aux dépens de la phase A.

La germination est la création, à partir des phases initiales, de petites étendues de la phase solide finale appelés germes. Ces germes peuvent naître en surface ou dans le volume du solide A. Ce processus correspond à la création de l'interface réactionnelle.

La croissance est la progression de l'interface qui entraîne la destruction du solide initial et le grossissement des germes de phase B formés.

Ces deux processus sont généralement admis comme fondamentalement différents car la germination se fait en l'absence de la phase finale alors que dans le cas de la croissance, on doit prendre en compte la phase finale puisque les espèces doivent la traverser, soit pour poursuivre la réaction, soit pour être éliminées.

Cependant, ces deux processus présentent le même bilan sur le plan chimique et seront donc représentés par la même écriture de la réaction. Ils présentent un caractère particulier par le fait que la croissance ne peut avoir lieu qu'après la germination ce qui rend les deux processus consécutifs. Mais la germination peut se poursuivre, simultanément à la croissance en d'autres points où la phase finale n'a pas encore été créée.

Nous pouvons envisager trois cas : deux cas limites pour lesquels la germination ou la croissance est instantanée, et un cas complexe où il y a une compétition entre la germination et la croissance.

## I.2. Les différents modes de transformation

L'ensemble des modèles développés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne afin de décrire une transformation prend en compte :

- le mode de germination en surface : instantanée ou non,
- le mode de croissance du germe : instantanée, anisotrope ou isotrope,
- le sens du développement de la nouvelle phase : interne ou externe,
- l'étape limitant la croissance : réaction interfaciale (interne ou externe) ou diffusion,
- la géométrie des grains : sphère, cylindre, plaquette.

### I.2.1. Définitions

La germination et la croissance contribuent à la même réaction mais mettent en jeu des surfaces réactionnelles distinctes et des mécanismes différents. Pour chacun d'eux, nous pouvons définir une vitesse spécifique surfacique, c'est-à-dire la vitesse de la réaction chimique par unité de temps et de surface concernée.

La figure 3C-1 représente un grain en cours de transformation, et permet de mettre en évidence les surfaces intervenant pour la germination et la croissance.

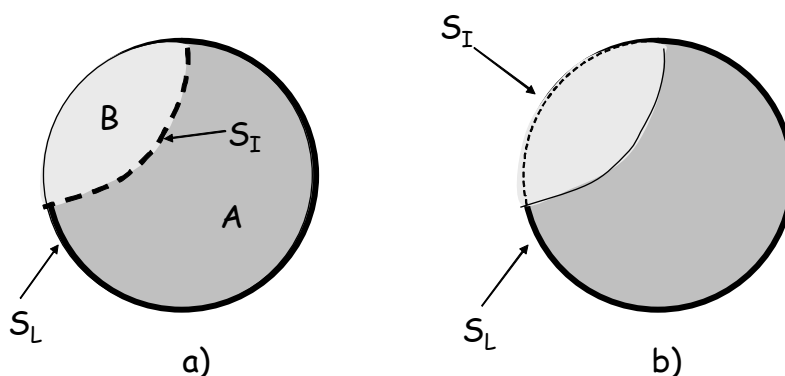


Figure 3C-1 : Grains en cours de transformation. Réaction d'interface interne (a) ou externe (b) limitante pour la croissance

La surface notée  $S_I$  est la surface de l'interface où a lieu l'étape limitante. Il peut s'agir de l'aire de l'interface interne (a) ou de celle de l'interface externe (b). La surface notée  $S_L$ , surface externe de la partie du grain non transformée, est la surface libre, c'est-à-dire la surface disponible pour la formation ultérieure de germes de la phase B.



On peut définir les vitesses spécifiques de croissance et de germination de la réaction, notées respectivement  $v_c$  et  $v_g$ , qui s'expriment en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .

La vitesse totale de la réaction,  $v$ , est égale à :

$$v = v_c + v_g \quad (3-21)$$

Comme la germination ne met en jeu que de très faibles quantités de matière par rapport à la croissance, on peut généralement négliger  $v_g$  devant  $v_c$  :

$$v \approx v_c \quad (3-22)$$

Une autre grandeur peut-être introduite pour définir la germination. Il s'agit de la fréquence surfacique de germination notée  $\gamma$  qui s'exprime en nombre de germes formés par unité de temps et de surface.

La grandeur caractéristique de la croissance est définie par la réactivité surfacique de croissance notée  $\Phi$  (en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

D'après les observations faites au microscope électronique à balayage, la géométrie des grains qui constituent la poudre d'hydroxosulfure de cobalt peut être considérée comme sphérique.

Dans ce cas, le temps mis pour consommer complètement un grain, noté  $t_f$ , est de l'ordre de :

$$t_f = \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \quad (3-23)$$

où  $r_0$  est le rayon initial d'un grain (en m), supposé sphérique, et  $V_{m_A}$  est le volume molaire de la phase initiale A (en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ).

Le temps séparant deux germinations successives pour un grain, est de l'ordre de :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \quad (3-24)$$

Si le temps entre deux germinations est suffisamment long pour permettre à un grain d'être consommé complètement, on dira que l'on a un cas limite de croissance instantanée.

Ce cas correspond à :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \gg \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \quad (3-25)$$

Soit A le paramètre défini par :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \Phi} \quad (3-26)$$

A l'inverse, si le temps entre deux germinations est très petit devant le temps nécessaire à la consommation complète d'un grain, on dira que l'on a un cas limite de germination instantanée.

Ce cas correspond à : 
$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \ll \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \quad (3-27)$$

Enfin, dans le cas où ces temps sont du même ordre de grandeur, nous sommes en présence d'un cas complexe de germination-croissance, où les deux phénomènes se produisent simultanément tout au long (ou au moins pendant un long moment) de la transformation.

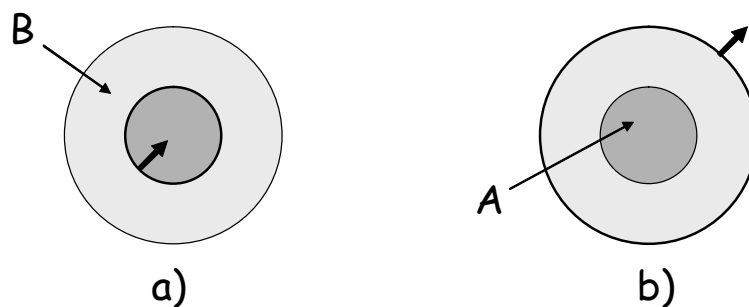
Ce cas correspond à : 
$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \cong \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \quad (3-28)$$

Nous allons maintenant représenter le sens de développement de la nouvelle phase ainsi qu'un ensemble de grains en cours de réaction, en fonction du mode de transformation.

### I.2.2. Sens de développement de la nouvelle phase

La transformation du solide A en B se fait aux dépens de la phase A, et par progression d'une interface. Deux possibilités peuvent être rencontrées concernant cette progression.

La progression de l'interface A/B peut s'effectuer vers l'intérieur du grain, c'est la croissance à développement interne (figure 3C-2a). Mais, la progression peut être celle de l'interface B/gaz et donc se produire vers l'extérieur du grain, ce qui correspond à un cas de développement externe (figure 3C-2b).



**Figure 3C-2 : Transformation d'un solide dans le cas d'un développement (a) interne ou (b) externe de la nouvelle phase**

### I.2.3. Représentation schématique d'un ensemble de grains en cours de réaction, en fonction du mode de transformation

#### I.2.3.1. Cas limite de croissance instantanée

Dans ce cas, dès qu'un germe est formé, le grain est immédiatement transformé dans son ensemble. La figure 3C-3 représente un schéma possible de l'état de la poudre à un instant quelconque.

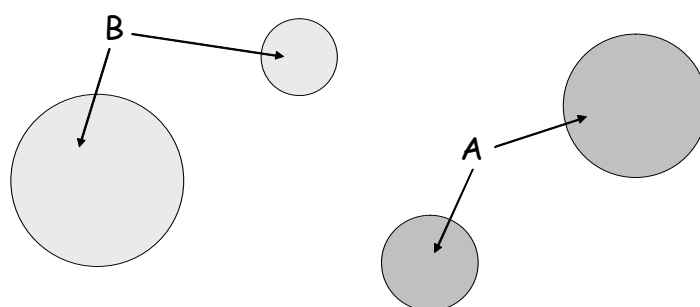


Figure 3C-3 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de croissance instantanée

Il n'existe que des grains complètement transformés (grains sur lesquels est apparu un germe de solide B et qui ont été instantanément transformés par la croissance de ce germe), et des grains non attaqués.

Dans le cas d'une croissance instantanée, la loi de vitesse s'exprime comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \gamma S_0 (1 - \alpha) \quad (3-29)$$

Et l'expression du degré d'avancement  $\alpha$  est :  $\alpha = 1 - \exp(-\gamma S_0 t)$  (3-30)

où  $\gamma$  : fréquence spécifique de germination (nombre de germes.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),  
 $S_0$  : surface initiale des grains (m<sup>2</sup>).

La démonstration de ces expressions est présentée dans l'annexe G.

Remarque : l'expression de la vitesse (3-29) correspond à la loi dite « F1 » recensée dans la littérature comme une loi du premier ordre<sup>[57]</sup> :  $\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$ .

### 1.2.3.2. Cas limite de germination instantanée

Dans ce cas, tous les grains de la poudre sont instantanément recouverts de germes sur l'ensemble de leur surface. La figure 3C-4 représente un schéma possible de l'état de la poudre en cours de transformation, à un instant quelconque.

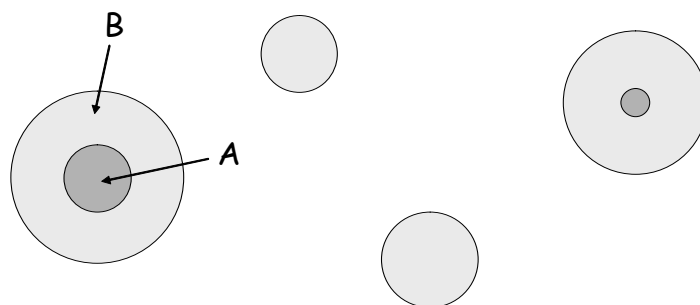


Figure 3C-4 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination instantanée

Aucun grain ne présente de surface libre pour l'apparition de nouveaux germes. Les grains de plus petite taille sont complètement transformés ; les grains plus gros sont recouverts d'une couche de nouvelle phase.

Dans le cas limite de la germination instantanée, l'expression de la vitesse (et/ou du degré d'avancement  $\alpha$ ) nécessite d'effectuer des hypothèses sur le mode de croissance du germe (anisotrope ou isotrope), sur le sens du développement de la nouvelle phase (interne ou externe) et sur l'étape limitant la croissance (réaction interfaciale (interne ou externe) ou diffusion). Il faut également définir la géométrie des grains, dans notre cas, des sphères.

Toutes ces considérations entraînent que les lois établies se trouvent au nombre de 6 dans le cas de sphères à croissance anisotrope et sont présentées dans le tableau G-1 de l'annexe G.

Dans les cas de germination instantanée et de germination-croissance avec une étape limitante à l'interface externe ou de diffusion, il est nécessaire de définir un paramètre supplémentaire : le coefficient d'expansion noté  $z$  :

$$z = \frac{V_{mB} v_B}{V_{mA}} \quad (3-31)$$

pour une réaction :  $A + (?) = v_B B + (?)$

où  $V_{mA}$  et  $V_{mB}$  : volume molaire de la phase A et B respectivement,

$v_B$  : coefficient stoechiométrique de la réaction,

$(?)$  : constituant quelconque.

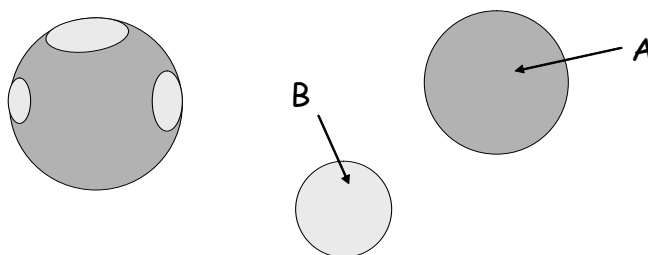
### *1.2.3.3. Processus de germination-croissance*

Lorsque la transformation se déroule selon un processus de germination-croissance, il est possible de distinguer deux cas : une germination-croissance isotrope ou anisotrope.

#### ❖ Germination-croissance isotrope :

Dans ce cas, à l'instant initial, des germes vont apparaître sur certains grains du solide A, puis grossir avec la même vitesse dans toutes les directions, pendant que d'autres germes vont apparaître sur les surfaces libres des grains.

La figure 3C-5 illustre un état possible d'un ensemble de grains en cours de transformation à un instant quelconque.



**Figure 3C-5 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance isotrope**

Nous constatons qu'il est possible de rencontrer simultanément des grains non attaqués, des grains complètement transformés et des grains en cours de transformation.

Dans tous les cas précédents, nous avons supposé que la croissance se faisait avec une vitesse isotrope, c'est-à-dire identique dans les trois directions. Un cas particulier est le cas où la croissance est anisotrope, c'est-à-dire très rapide dans les directions tangentes à la surface par rapport à la direction radiale. Ce cas est appelé germination-croissance anisotrope.

#### ❖ Germination-croissance anisotrope :

Dans ce cas, dès qu'un germe est formé sur un grain, celui-ci est instantanément recouvert d'une couche de la nouvelle phase car la croissance tangentielle est instantanée.

La figure 3C-6 représente un ensemble de grains en cours de transformation à un instant quelconque.

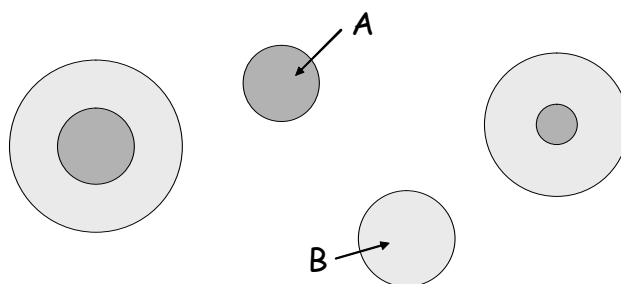


Figure 3C-6 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance anisotrope

Nous pouvons observer des grains non attaqués, des grains complètement transformés sur lesquels les germes sont apparus plus tôt, et des grains présentant une couche de la nouvelle phase, en cours de croissance.

Dans le cas d'une compétition entre la germination et la croissance, les lois cinétiques sont beaucoup plus complexes que dans les cas limites. De même que pour la germination instantanée, le mode de croissance du germe, le sens du développement de la nouvelle phase et l'étape limitant la croissance doivent être pris en compte. Les cas limites sont représentés soit par  $\gamma$ , soit par  $\Phi$  dans le cas de la croissance instantanée et de la germination instantanée respectivement. Dans le cas complexe, ces deux paramètres vont intervenir.

Nous disposons d'un logiciel appelé « cin » (développé par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne) qui permet de calculer les courbes attendues en fonction de la valeur du paramètre A. On rappelle que

ce paramètre prend en compte  $\gamma$  et  $\Phi$  et vaut :  $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \Phi}$ .

**Ces modèles font intervenir l'existence d'une étape limitante pour la germination et la croissance, ils concernent donc des systèmes pseudo-stationnaires.** Nous allons définir ce terme et expliquer comment vérifier expérimentalement cette hypothèse.

### I.3. Pseudo-stationnarité : définition et vérification expérimentale

En cinétique homogène, un système est dit stationnaire si les concentrations des différents intermédiaires sont constantes dans le temps, ce qui se traduit par :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = 0 \text{ pour tous les intermédiaires } X_i \quad (3-32)$$

En cinétique hétérogène, un système est dit pseudo-stationnaire si les quantités de matière de tous les intermédiaires sont pratiquement constantes, soit :

$$\frac{d\{X_i\}}{dt} = 0 \text{ pour tous les intermédiaires} \quad (3-33)$$

Un régime sera dit pur ou à étape limitante, s'il satisfait, entre autre, l'hypothèse de la pseudo-stationnarité. Il est donc important de vérifier cette condition, à l'aide du « test de pseudo-stationnarité ».

En effet, on peut montrer que <sup>[56]</sup>, si un système est pseudo-stationnaire, les courbes de vitesse obtenues par deux méthodes de mesure différentes doivent être affines entre elles (la démonstration est développée dans l'annexe G). Expérimentalement, le test consiste à mesurer simultanément la vitesse de variation de masse par thermogravimétrie et la puissance thermique par calorimétrie et à vérifier l'affinité entre les deux courbes.

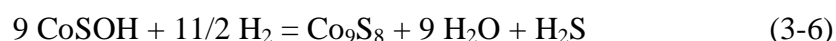
## **II. Arguments en faveur de la réaction chimique seule**

Nous allons présenter les expériences réalisées dans le but de valider l'hypothèse de la réaction chimique seule.

Il est nécessaire de se placer dans des conditions isothermes-isobares (à température et pression constantes durant toute la durée de l'expérience) pour appliquer les modélisations exposées au paragraphe précédent. C'est pourquoi nous avons travaillé en thermogravimétrie, qui nous permet de plus d'effectuer des expériences à différentes températures et ainsi d'observer un éventuel effet de celle-ci. Étant donné la complexité de l'écriture des modèles en conditions non isobares, la manométrie n'a pas été utilisée.

### **II.1. Influence de la température**

Nous supposons que la réaction (3-6) se produit :



Dans la partie B, nous avons rapporté des résultats d'expériences effectuées à température ambiante ou proche de l'ambiante et nous avons observé une prise de masse. Cela signifie que les gaz produits par la réaction chimique (eau et sulfure d'hydrogène) restent majoritairement adsorbés sur le solide.

En manométrie, nous avons montré la présence d'eau, lors de l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse, quelles que soient les conditions expérimentales.

Dans le cas de la thermogravimétrie, nous travaillons à la pression atmosphérique. A température ambiante, l'eau devrait également rester adsorbée sur le solide<sup>4</sup>.

Concernant le sulfure d'hydrogène, nous n'avons jamais détecté sa présence en phase gazeuse par spectrométrie de masse. Toutefois, pour des valeurs de Q élevées, lors de l'ouverture des cellules de manométrie, une odeur caractéristique de H<sub>2</sub>S a pu être constatée.

En travaillant à plus haute température, nous devrions observer une désorption d'eau et de sulfure d'hydrogène.

Ainsi, nous avons effectué une expérience dans la thermobalance, où le solide (masse initiale de 73,8 mg) a été chauffé de 20 à 800°C (selon une rampe de température de 10K/min) dans un mélange d'hydrogène à 4,25% dans l'hélium (sous flux total de 2 L/h). Le spectromètre de masse permet de suivre les dégagements gazeux associés. La figure 3C-7 présente le thermogramme (a) et les dégagements gazeux (b) obtenus.

---

<sup>4</sup> On rappelle toutefois, que le flux gazeux risque d'entraîner une partie de l'eau, puisque nous avons montré dans la partie B, qu'il permettait de sécher le solide.



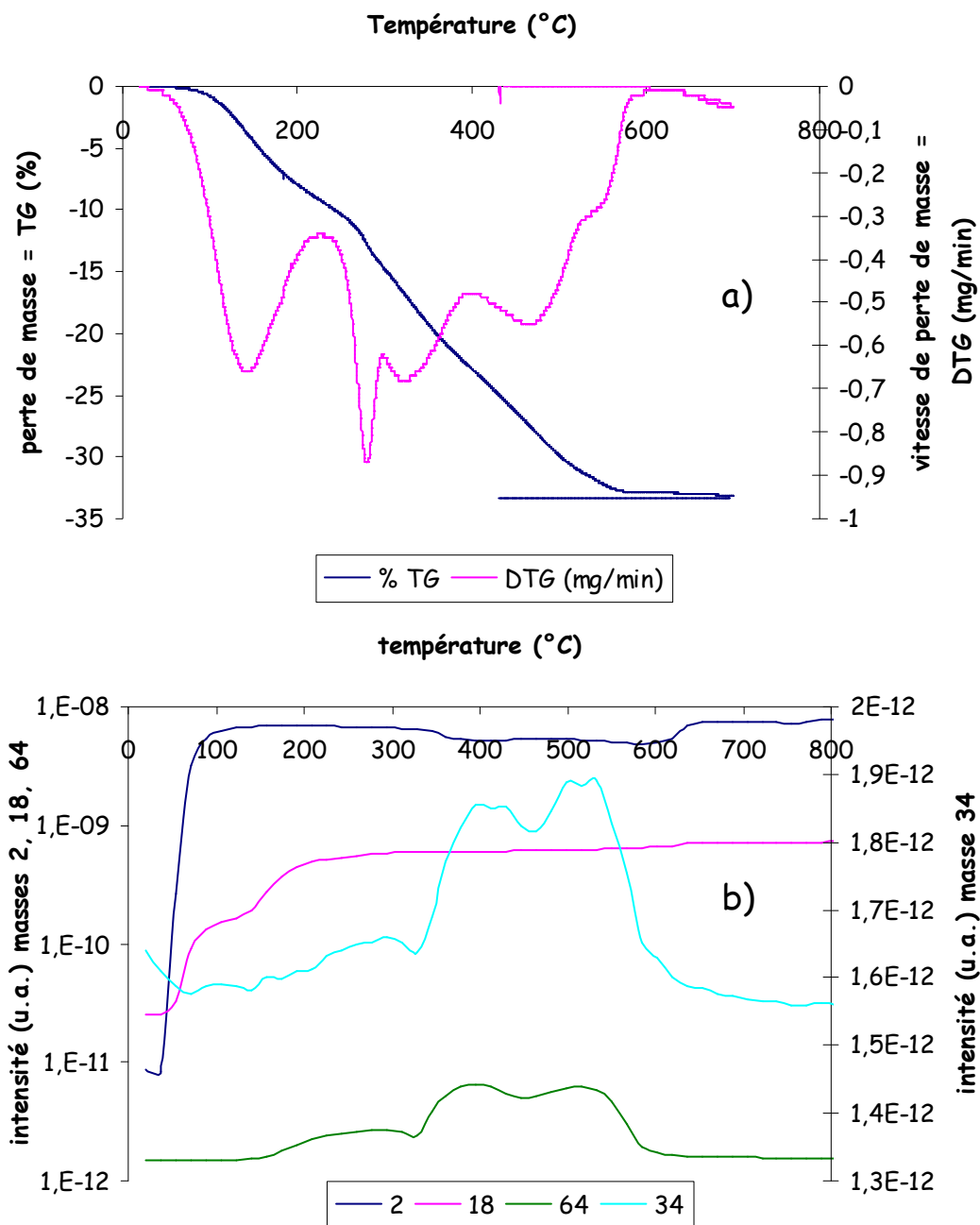


Figure 3C-7 : Thermogramme (a) et dégagements gazeux (b) obtenus lors du chauffage d'hydroxosulfure de cobalt à 800°C sous hydrogène à 4,25% dans l'hélium

La perte de masse totale est de 33,2% par rapport à la masse initiale de solide. Une diminution du signal dû à l'hydrogène est visible sur la figure 3C-7b entre 300 et 600°C.

On note un dégagement d'eau (masse=18) continu, de sulfure d'hydrogène (masse=34) et de dioxyde de soufre (m=64) au dessus de 300°C.

Nous avons caractérisé le solide par diffraction des rayons X après chauffage sous hydrogène. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 3C-8, indiquant la présence des phases CoO et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

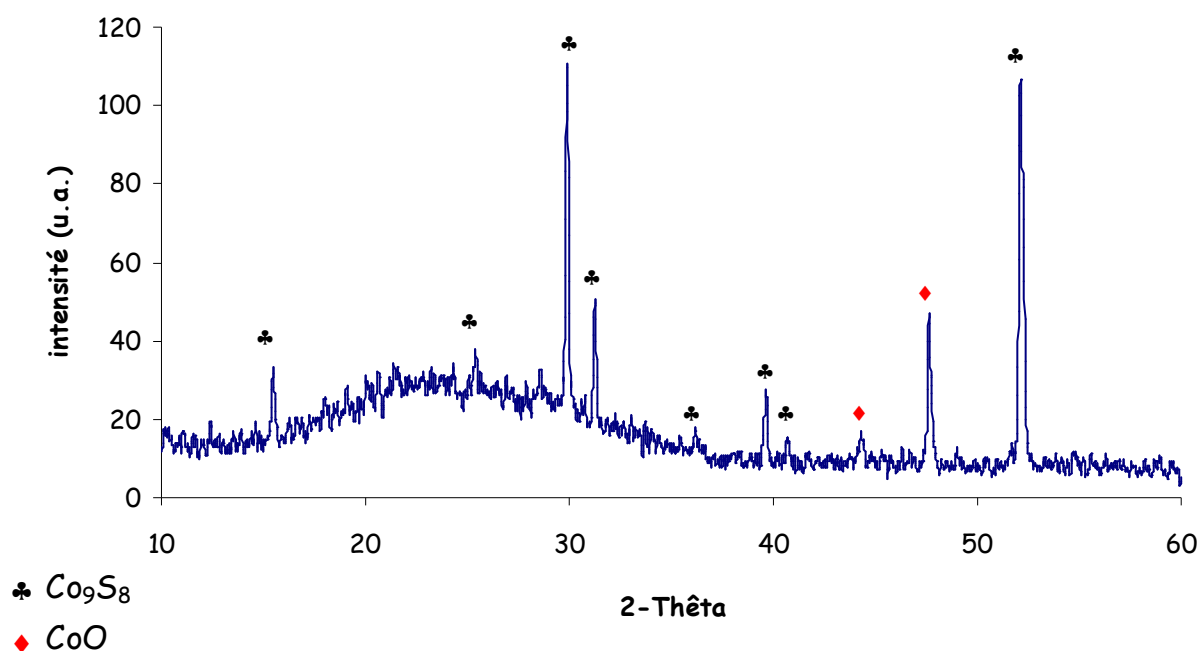


Figure 3C-8 : Diffractogramme du solide après chauffage à 800°C sous hydrogène

Dans le cas de la réaction (3-6), si les gaz sont totalement désorbés, on calcule une perte de masse

théorique de :

$$\Delta m = \frac{\frac{11}{2} * 2 - 9 * 18 - 1 * 34}{9 * 108} * 100 = -19,0\% \quad (3-34).$$

Etant donné la consommation d'hydrogène, le dégagement de SO<sub>2</sub> et la présence de la phase CoO, il est fort probable qu'il se produise une compétition entre la décomposition chimique de l'hydroxosulfure de cobalt et la réaction (3-6). Ceci expliquerait la valeur de la perte de masse expérimentale de 33,2%.

Cette expérience montre surtout que lorsque la température augmente, de l'eau et du sulfure d'hydrogène sont produits.

Dans toutes les expériences suivantes, nous avons utilisé un mélange contenant 50% d'hydrogène dans l'hélium.

Le protocole de séchage présenté dans la partie B a également été modifié : le solide est chauffé à 180°C pendant 15 minutes puis la température est ramenée à la valeur choisie (20, 50, 80, 130, 180 et 210°C), sous un débit total de 2 L/h d'hélium pur. Ce nouveau protocole a pour but d'une part de reproduire les conditions industrielles de passage en extrudeuse (*cf. Annexe A*) et de sécher au mieux le solide initial, rapidement et sans le dégrader (*cf. décomposition du solide initial, chapitre 2*).

La figure 3C-9 présente les courbes de variation de masse (%) en fonction du temps obtenues pour des températures allant de 20 à 210°C.

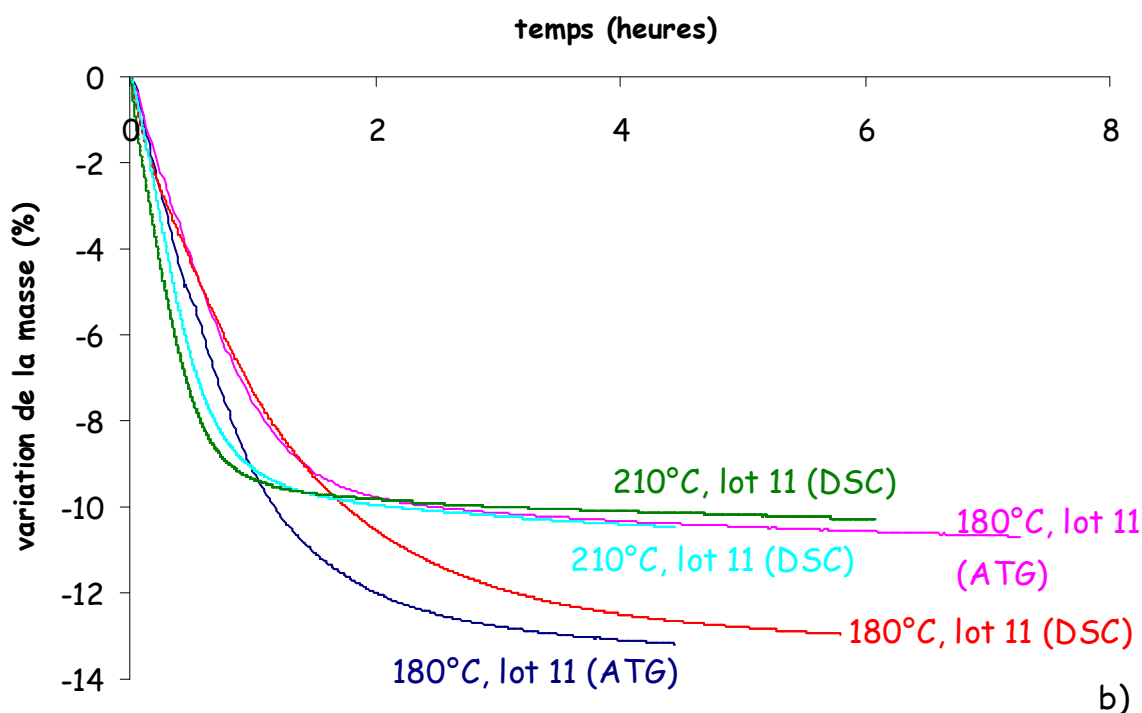
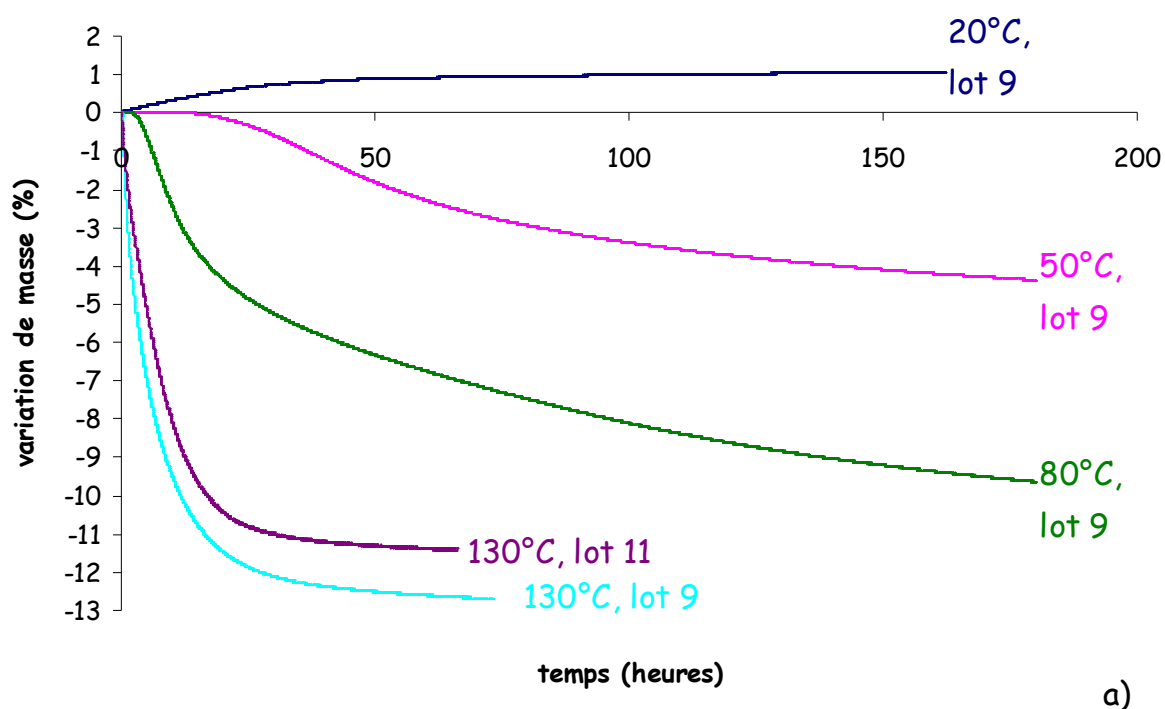


Figure 3C-9 : Effet de la température sur la réduction de l'hydroxosulfure de cobalt pour des températures de 20, 50, 80, 130 °C (a) et de 180 et 210°C (b)

Certaines courbes ont été obtenues au moyen de la thermobalance TAG 24 (ATG) d'autres au moyen d'un thermoanalyseur TG-DSC11 (DSC) qui permet le couplage thermogravimétrie et calorimétrie. Deux lots de solide initial ont également été utilisés lors de ces expériences : les lots 9 et 11.

Plusieurs informations peuvent être dégagées de la figure 3C-9 :

- la variation de masse est positive à 20°C, le maximum de prise de masse est de 1,08 % massique,
- pour des températures supérieures ou égales à 50°C, on observe une perte de masse :
  - o à 50 et 80°C, celle-ci n'est pas terminée mais tend vers environ -6 et -10,5 % respectivement,
  - o à 130, 180 et 210°C, la perte de masse est terminée, puisqu'un palier est atteint (entre -10 et -13%),
- plus la température augmente et plus la réaction est rapide,
- par contre, on constate que les pertes de masse ne sont toujours pas reproductibles pour un même lot, ou pour des lots différents. Ceci est probablement lié à la variabilité de la composition du solide initial (*cf. chapitre 2*).

L'analyse par spectrométrie de masse lors de ces expériences, a révélé uniquement la présence d'eau en phase gazeuse. Nous n'avons jamais détecté de sulfure d'hydrogène. Il semble donc qu'à ces températures, le sulfure d'hydrogène ne désorbe pas.

Nous avons calculé les pertes de masse théoriques de la réaction chimique (3-6) en considérant que :

- à température ambiante, aucun gaz n'est désorbé : cas n°1,
- à une température de l'ordre de 130°C, seule l'eau est désorbée : cas n°2,
- à une température supérieure à 210°C, l'eau et le sulfure d'hydrogène se dégagent : cas n°3.

◆ Cas n°1 : à température ambiante, 
$$\Delta m_{1\text{théo}} = \frac{11/2 * 2}{9 * 108} * 100 = 1,13\% \quad (3-35)$$

D'après la figure 3BC-9, à 20°C la perte de masse expérimentale vaut 1,08 %. Cette hypothèse est donc cohérente.

◆ Cas n°2 : de 130 à 210°C, 
$$\Delta m_{2\text{théo}} = \frac{11/2 * 2 - 9 * 18}{9 * 108} * 100 = -15,5\% \quad (3-36)$$

D'après la figure 3C-9, à ces températures, la perte de masse expérimentale est comprise entre 10,3 et 13,2 %. Ces valeurs sont plus faibles que celle attendue, ce qui peut s'expliquer d'une part en supposant que l'eau ne désorbe pas en totalité à ces températures, et d'autre part, en remarquant que la formule CoSOH, choisie pour le solide initial, constitue une approximation.

◆ Cas n°3 : pour une température que nous allons tenter de déterminer et qui est supérieure à 210°C, 
$$\Delta m_{3\text{théo}} = \frac{11/2 * 2 - 9 * 18 - 1 * 34}{9 * 108} * 100 = -19,0\% \quad (3-37)$$

Cette valeur théorique n'a jamais été obtenue expérimentalement, ce qui confirme que le sulfure d'hydrogène ne désorbe pas aux températures inférieures à 210°C (la température de désorption de H<sub>2</sub>S peut varier de 200 à 500°C selon le solide étudié <sup>[58]</sup>).

Nous avons caractérisé par diffraction des rayons X, les échantillons après interaction avec l'hydrogène aux différentes températures étudiées. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 3C-10.

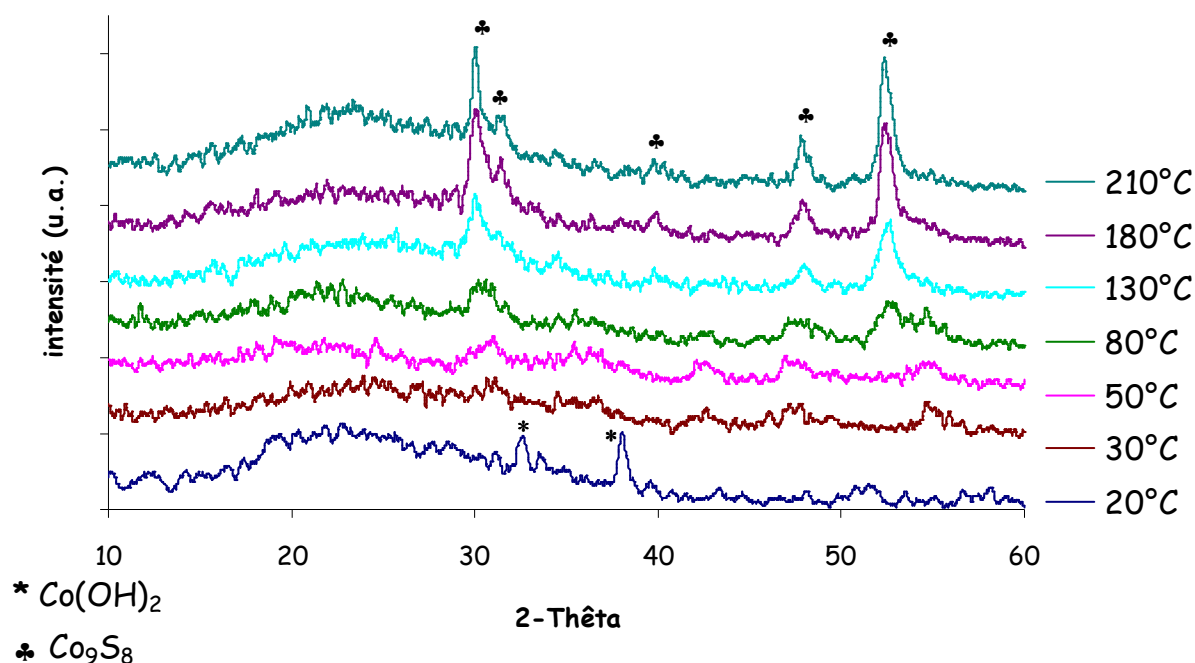


Figure 3C-10 : Diffractogrammes des échantillons après réaction avec l'hydrogène à différentes températures

A 20°C, la phase hydroxyde de cobalt est toujours présente, comme dans le solide initial. Cependant, dès 30°C, on remarque la disparition de la phase Co(OH)<sub>2</sub> et l'apparition de la phase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. Plus la température augmente et plus les raies de la phase sulfure de cobalt sont intenses. La phase CoO n'est pas observée, ce qui signifie que seule la réaction (3-6) s'est produite (contrairement à l'expérience présentée sur la figure 3C-7).

Nous avons mesuré la valeur de la surface spécifique des échantillons après réaction avec l'hydrogène pour diverses températures. Les résultats sont reportés dans le tableau 3C-1.

Température (°C)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Solide initial	100
50°C	51
80°C	42
180°C	28
210°C	19,5

**Tableau 3C-1 : Mesures de surface spécifique après réaction avec l'hydrogène pour différentes températures**

On observe une diminution de la surface spécifique qui traduit une augmentation de la taille des grains lors de la formation de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, ce qui est cohérent avec les résultats précédents (*cf. partie B IV.2*).

Afin de comparer toutes les expériences réalisées en thermogravimétrie à différentes températures, nous avons tracé la « vitesse réduite par rapport au degré d'avancement 0,5 » (notée  $\omega_{0,5}$ ), en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  :

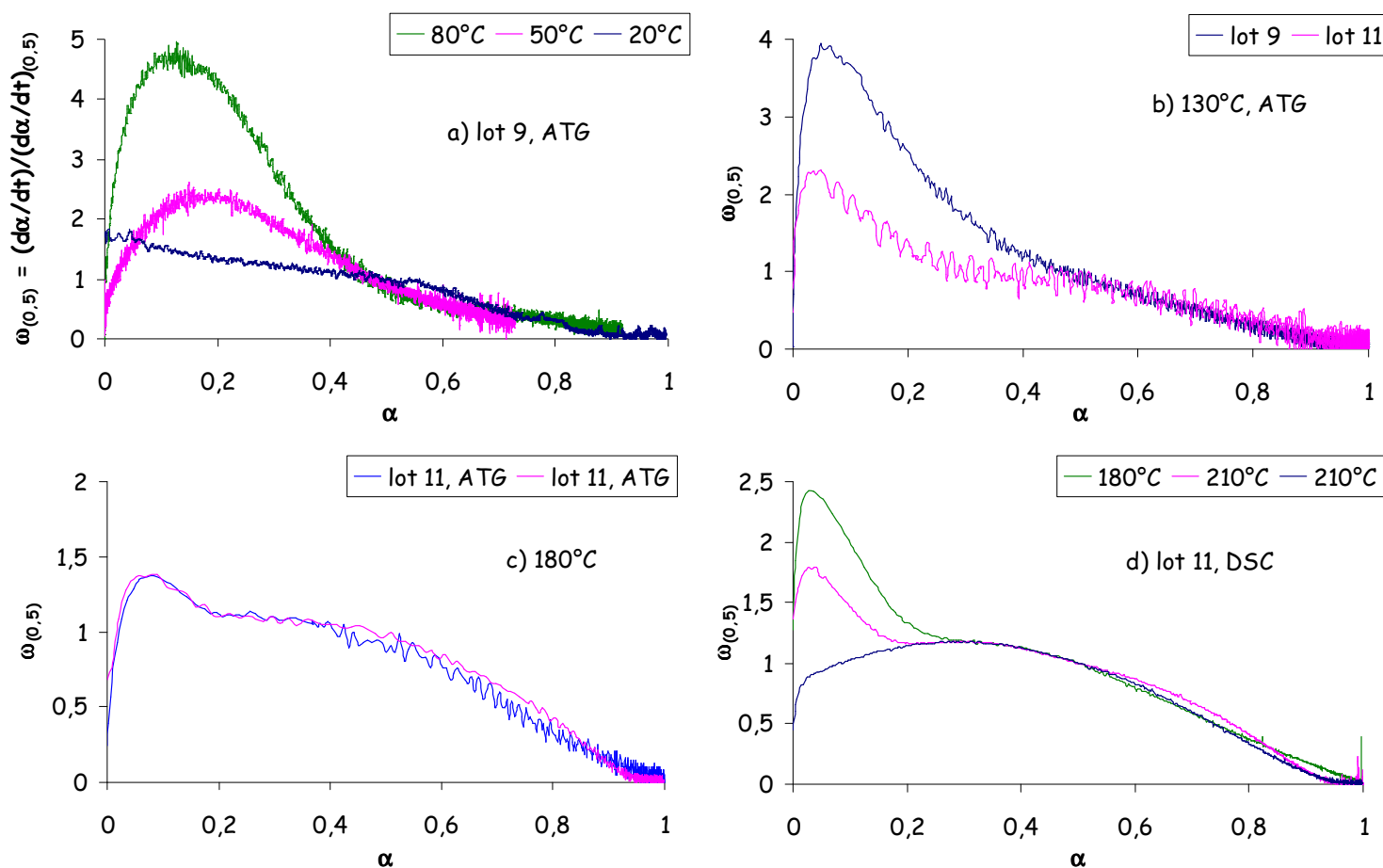
$$\omega_{0,5}(\alpha) = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}} \quad (3-38)$$

On rappelle que le degré d'avancement est défini par :  $\alpha = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m_T}$  (3-39)

où  $\Delta m(t)$  est la perte de masse à un instant  $t$ , et  $\Delta m_T$  est la perte de masse totale de la réaction.

Nous avons montré que l'élévation de la température accélère la réaction et augmente la perte d'eau. Les pertes de masse n'étant pas reproductibles, nous n'avons pas considéré la perte de masse totale théorique de la réaction mais la perte de masse totale expérimentale. Dans les cas où la réaction n'est pas terminée, soit pour les températures de 50 et 80°C, nous avons déterminé une valeur asymptotique à partir des courbes expérimentales, qui donne une première approximation satisfaisante.

Les courbes cinétiques obtenues sont présentées sur la figure 3C-11.



**Figure 3C-11 : Courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  obtenues à différentes températures :**  
a) 20, 50 et 80°C (lot 9) ; b) 130°C (lot 9 et 11) ; c) 180°C (lot 11,ATG) et d) 180 et 210°C (lot 11,DSC)

De manière générale, les courbes cinétiques ont une allure comparable, exceptée celle obtenue à température ambiante. La non reproductibilité de ces courbes peut être attribuée à l'hétérogénéité du solide, à une granulométrie non maîtrisée (la poudre est composée de grains de dimensions variables rassemblés sous formes d'agrégats et d'agglomérats, cf. chapitre 2), à la pression d'eau dégagée qui n'est pas maintenue constante ...

Les courbes obtenues pour des températures supérieures ou égales à 50°C présentent un maximum, dont la position évolue en fonction de la température de l'expérience.

Nous discuterons ces courbes cinétiques plus en détail dans le *paragraphe III*.

## II.2. Vérification de la pseudo-stationnarité

Grâce au couplage thermogravimétrie-calorimétrie, nous avons étudié la pseudo-stationnarité du système réactionnel.

Ces expériences ont été réalisées pour des échantillons de 60 mg d'hydroxosulfure de cobalt sous flux d'hydrogène à 50% dans l'hélium à différentes températures, le solide ayant été séché avant introduction de l'hydrogène (*cf. II.1*)

Si le système est pseudo-stationnaire, alors la relation entre la vitesse de perte de masse ( $dm/dt$ ) et la puissance thermique ( $dQ/dt$ ) s'exprime par (*cf. annexe G, équation G-13*):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta H^0}{M_{H_2O} + \frac{1}{9}M_{H_2S} - \frac{11}{18}M_{H_2}} \frac{dm}{dt} \quad (3-40)$$

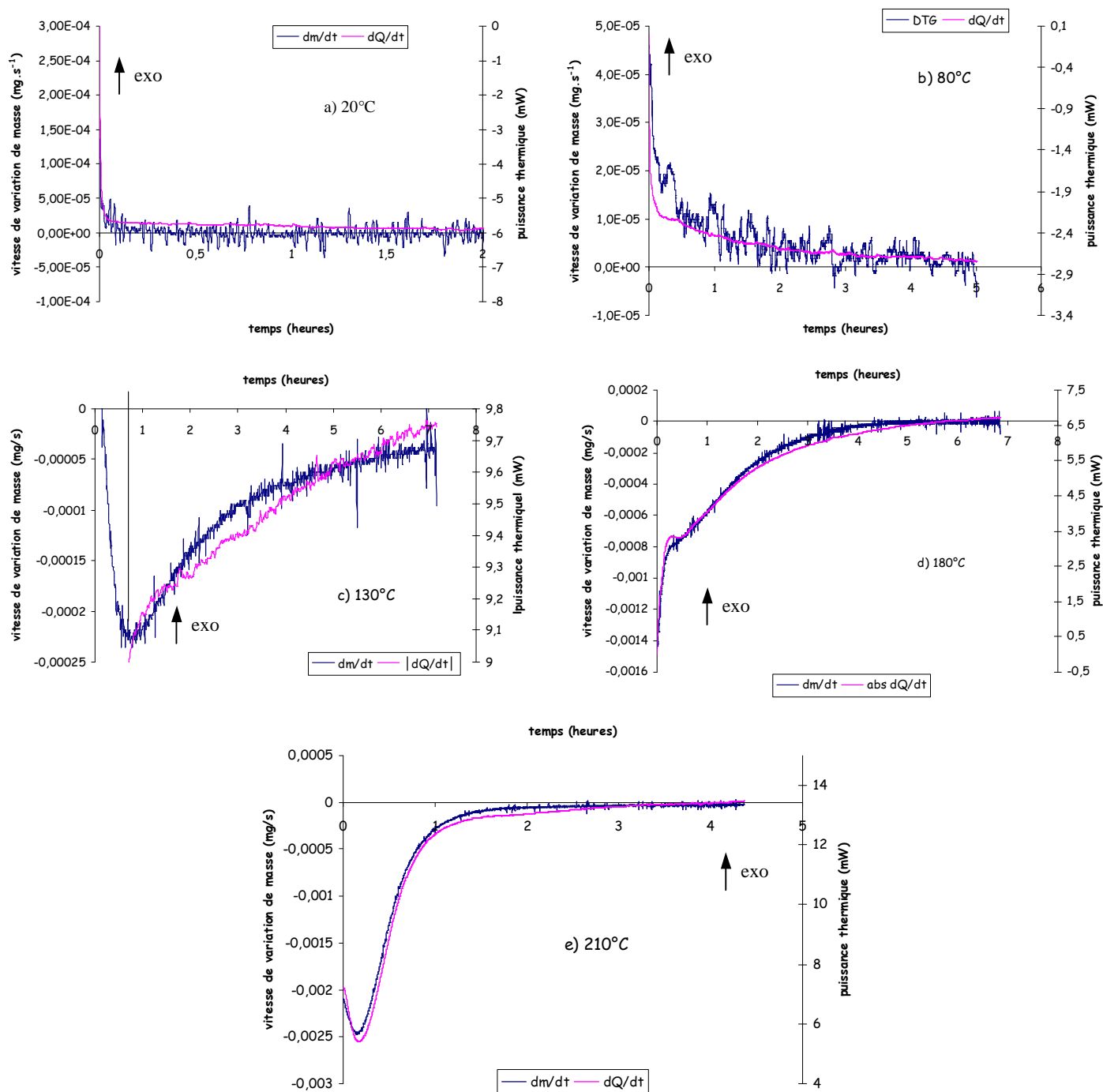
où  $\Delta H^0$  est l'enthalpie standard de la réaction,  $M_{H_2O}$ ,  $M_{H_2S}$  et  $M_{H_2}$  sont la masse molaire de l'eau, du sulfure d'hydrogène et de l'hydrogène respectivement.

Les courbes calorimétriques et thermogravimétriques en fonction du temps sont tracées sur la figure 3C-12, en ajustant les deux échelles ( $mg.s^{-1}$  et mW) de manière à superposer au mieux les deux courbes.



## Chapitre 3 : Interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

### Partie C : Réaction chimique



**Figure 3C-12 : Test de pseudo-stationnarité à différentes températures :**  
a) 20°C ; b) 80°C ; c) 130°C ; d) 180°C et e) 210°C

Le test de pseudo-stationnarité semble être vérifié puisque les courbes de vitesse de variation de la masse et de puissance thermique se superposent assez bien pour toutes les températures<sup>5</sup>. Il semble donc possible de rechercher un modèle cinétique (parmi ceux présentés au *paragraphe 1.2.*) permettant d'interpréter l'allure des courbes expérimentales.

<sup>5</sup> A 130°C, le système est pseudo-stationnaire après environ 45 minutes. En effet, sur la figure 3C-12 c), on remarque que les deux courbes de vitesse ne se superposent pas au début de la réaction. Ceci peut-être dû au fait qu'en début d'expérience les conditions expérimentales ne sont pas isothermes et isobares.

### **III. Approche qualitative de la modélisation**

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les courbes  $\omega_{0,5}=f(\alpha)$  expérimentales et théoriques. Pour cela, nous allons envisager tout d'abord que nous sommes dans un cas limite, soit de croissance instantanée, soit de germination instantanée. Ensuite, si ces processus ne mettent pas en évidence de similitudes entre les courbes pratiques et calculées, nous envisagerons des cas complexes de germination-croissance.

#### **III.1. Cas limites**

Le coefficient d'expansion volumique  $z$  est égal à :

$$z = \frac{v_B V_{mB}}{V_{mA}} = \frac{1 \ 1,6 \ 10^{-4}}{9 \ 3,0 \ 10^{-5}} = 0,53 \quad (3-41).$$

La figure 3C-13 présente des simulations des cas de germination instantanée et croissance lente anisotrope sur des sphères et pour  $z = 0,55$ . Les différentes possibilités de développement et d'étapes limitantes de la croissance ont été considérées.

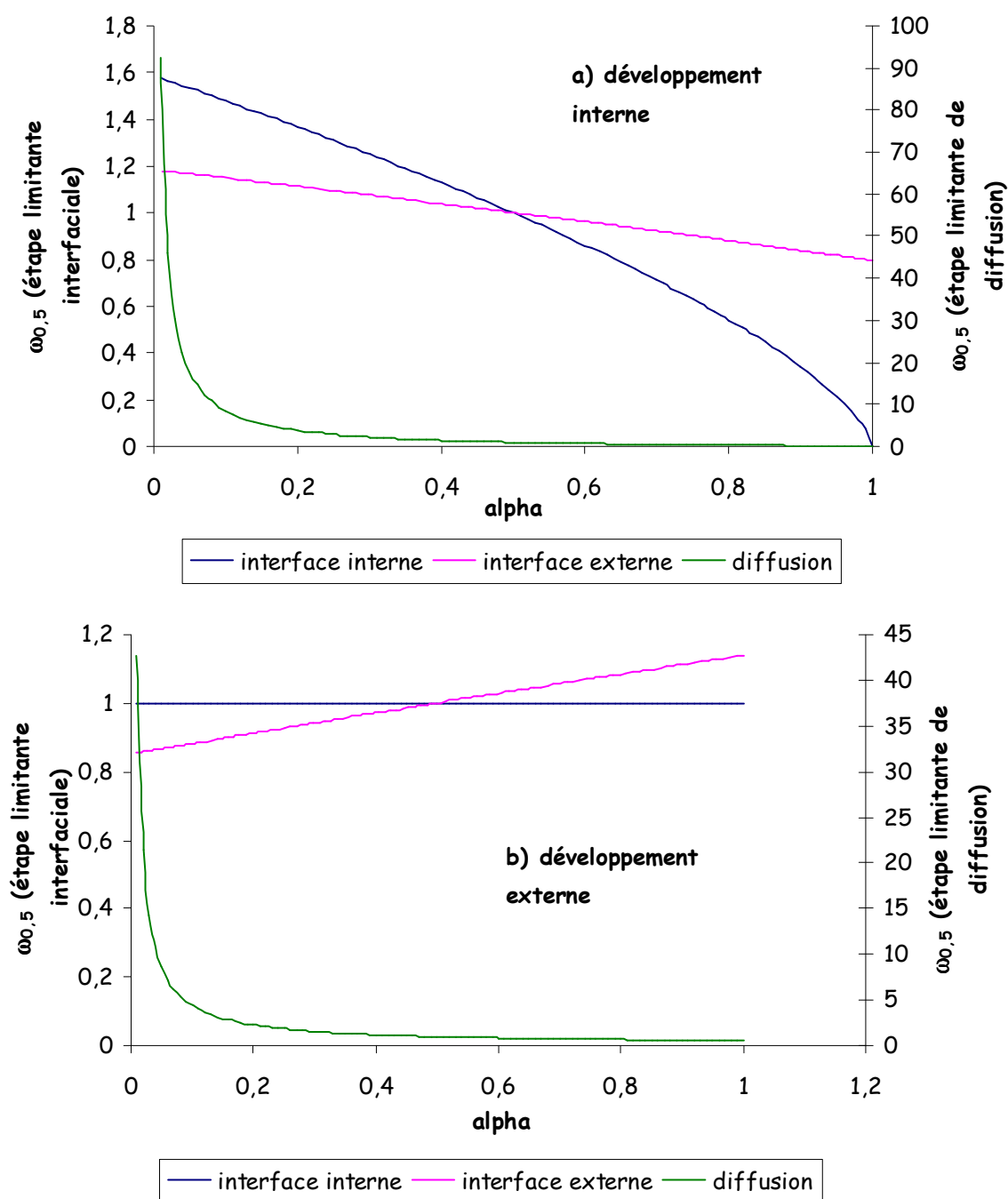
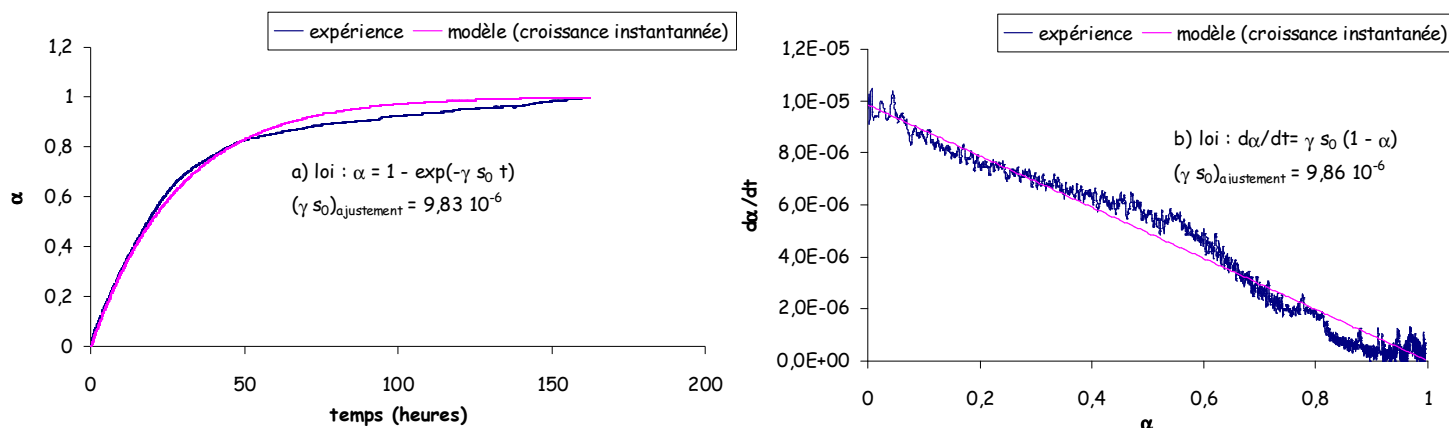


Figure 3C-13 : Germination instantanée et croissance lente anisotrope sur des sphères et pour  $z=0,55$  selon a) un développement interne et b) un développement externe

D'après la figure ci-dessus, il apparaît clairement qu'aucune des courbes expérimentales ne correspond aux différents cas limites de germination instantanée.

A 20°C, nous avons montré que la courbe expérimentale (figure 3C-11a) est décroissante et ne présente pas de point d'inflexion. La simulation d'un cas de croissance instantanée présentée dans l'annexe G semble correspondre à cette observation. Nous avons alors ajusté la vitesse  $d\alpha/dt$  en fonction de  $\alpha$  avec l'équation (3-29), sur la figure 3C-14.



**Figure 3C-14 : Ajustement avec la loi de croissance instantanée de la réactance en fonction de  $\alpha$  à 20°C : ajusté selon a)  $\alpha=f(t)$  et b)  $d\alpha/dt=f(\alpha)$**

Le coefficient de corrélation  $R^2$  est correct et vaut 0,97. Nous obtenons grâce à l'ajustement une valeur du produit  $(\gamma s_0)_{\text{moyen}} = 9,84 \cdot 10^{-6}$ .

Le terme  $s_0$  correspond à la surface initial des grains, donc  $s_0 = \pi \cdot r_0^2 = \pi \cdot (10 \cdot 10^{-9})^2 = 3,14 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ . Nous pouvons donc extraire la fréquence spécifique de germination de  $3,1 \cdot 10^{10} \text{ germes} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

A 20°C, il apparaît que le phénomène d'interaction avec l'hydrogène se déroule selon un processus de croissance instantanée.

Nous allons déterminer maintenant quel cas complexe peut correspondre aux courbes expérimentales obtenues à plus haute température.

### III.2. Cas complexes

Sur la figure 3C-15, nous avons représenté les courbes simulées pour différentes valeurs du paramètre A (avec  $z = 0,53$ ), dans le cas d'une croissance anisotrope, en considérant les cas de développement interne et une d'étape limitante de diffusion pour la croissance. Dans l'annexe G, les courbes simulées, obtenues pour les autres cas (développement interne ou externe, étape limitante d'interface interne ou externe ou de diffusion), sont représentées.

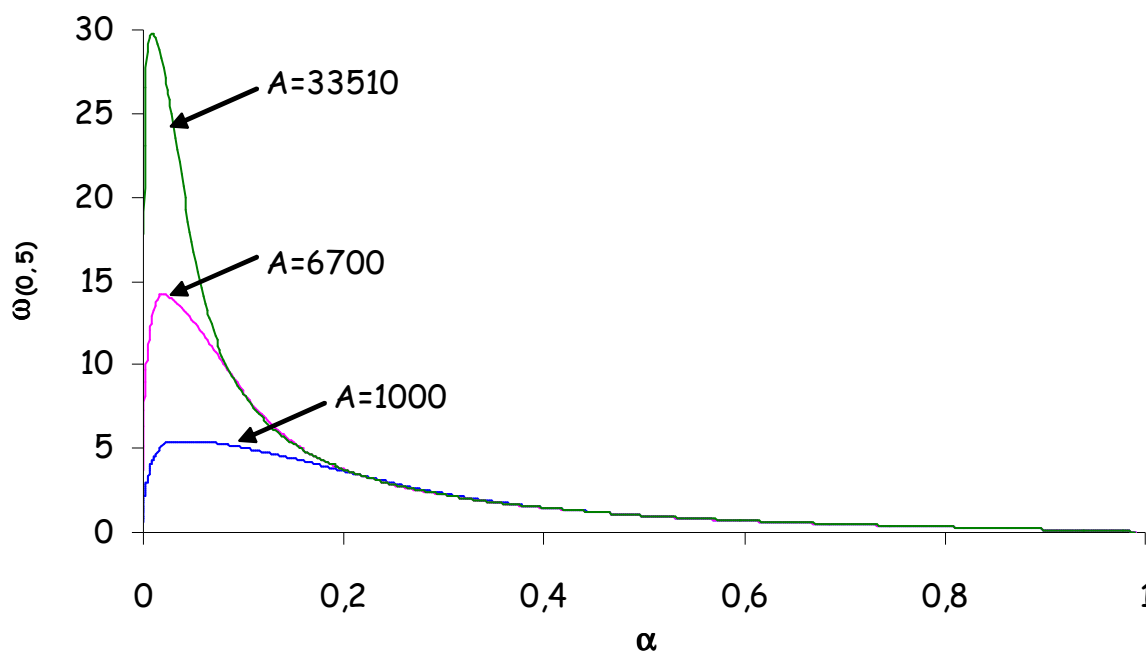


Figure 3C-15 : Simulation d'un cas de germination-croissance anisotrope limité par une étape de diffusion à développement interne pour différentes valeurs de A ( $z=0,53$ )

Les courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  expérimentales sont tracées sur la figure 3C-16 pour des températures de 50, 80 et 130°C.

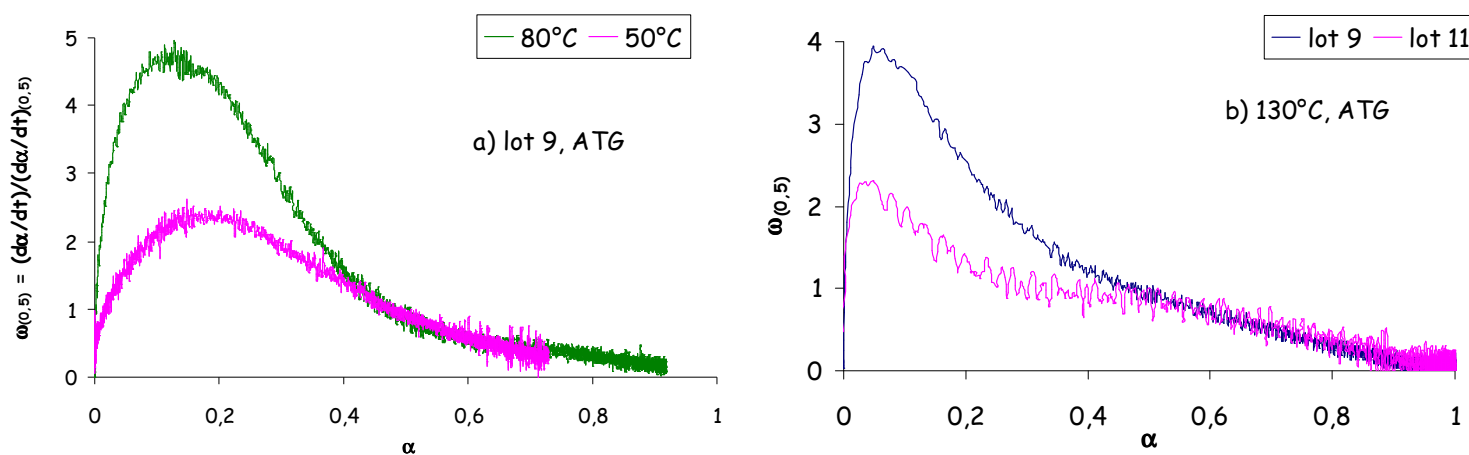


Figure 3C-16 : Courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  obtenues à différentes températures : a) 50 et 80°C ; b) 130°C

En comparant l'ensemble des courbes simulées et expérimentales, nous pouvons en conclure que nous sommes plutôt dans un cas de germination et de croissance anisotrope à développement interne, limitée par une étape de diffusion, pour des températures comprises entre 50 et 130°C environ.

A ces températures, les courbes cinétiques présentent toutes la même allure : nous observons la présence d'un seul maximum dont la position diminue lorsque la température augmente. Ceci est

également en accord avec les courbes cinétiques simulées pour différentes valeurs de A dans ce cas (figure 3C-15).

**Plus la température augmente et plus la valeur du paramètre A augmente dans un domaine de 50 à 130°C et donc le rapport  $\gamma/\Phi$  augmente.**

Les courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  expérimentales sont tracées sur la figure 3C-17 pour des températures de 180 et 210°C.

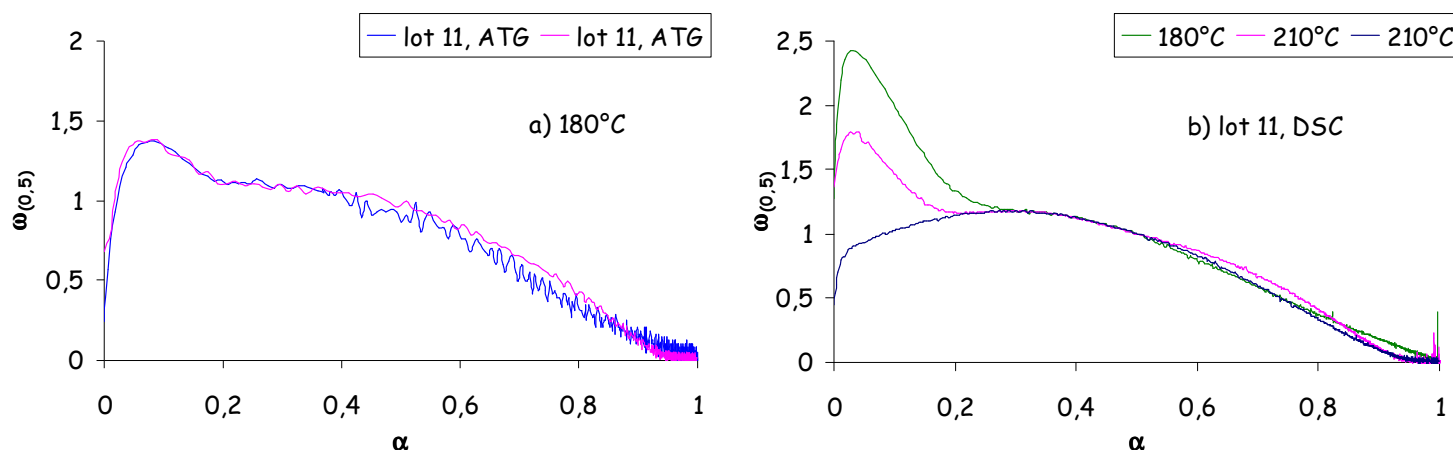


Figure 3C-17 : Courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  obtenues à différentes températures :  
a) 180°C (ATG) ; b) 180 et 210°C (DSC)

A ces températures, il semble que les courbes de vitesse présentent deux maxima. L'allure de ces courbes suggère qu'il puisse exister deux réactions parallèles, la position du premier maximum (à un degré d'avancement inférieur à 0,2) étant voisine de celle des courbes obtenues à des températures inférieures.

**En résumé :**

- à température ambiante, la germination est lente et la croissance « instantanée »,
- lorsque la température augmente (50, 80 et 130°C), les courbes cinétiques correspondent plutôt à un cas de germination et de croissance anisotrope à développement interne avec une croissance limitée par une étape de diffusion,
- à plus haute température (180 et 210°C), les courbes semblent révéler l'existence d'une deuxième réaction en parallèle.

Ces observations devront être confirmées par des expériences complémentaires : il serait intéressant de travailler sous pression de vapeur d'eau contrôlée et de caractériser les échantillons à différents degrés d'avancement (en particulier pour les expériences à 180 et 210°C).

#### ***IV. Désorption du sulfure d'hydrogène ?***

Dans les expériences présentées dans cette partie, le seul gaz désorbé est la vapeur d'eau pour des températures variant de 50 à 210°C. Nous avons alors effectué une expérience de thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse en augmentant progressivement la température de façon à déterminer la température de désorption du sulfure d'hydrogène.

Pour cela, nous avons placé 100 mg d'échantillon dans le creuset de la thermobalance. Le protocole utilisé est le suivant :

- séchage sous hélium à 180°C pendant 15 minutes, puis retour à 160°C,
- après stabilisation de la température, nous avons introduit un mélange d'hydrogène à 50% dans l'hélium,
- ensuite, nous avons augmenté la température progressivement jusqu'à 560°C.

La figure 3C-18 présente le thermogramme obtenu (a) ainsi que l'évolution de l'eau (masse 18) et du sulfure d'hydrogène (masse 34) par spectrométrie de masse (b) pour des températures variables.

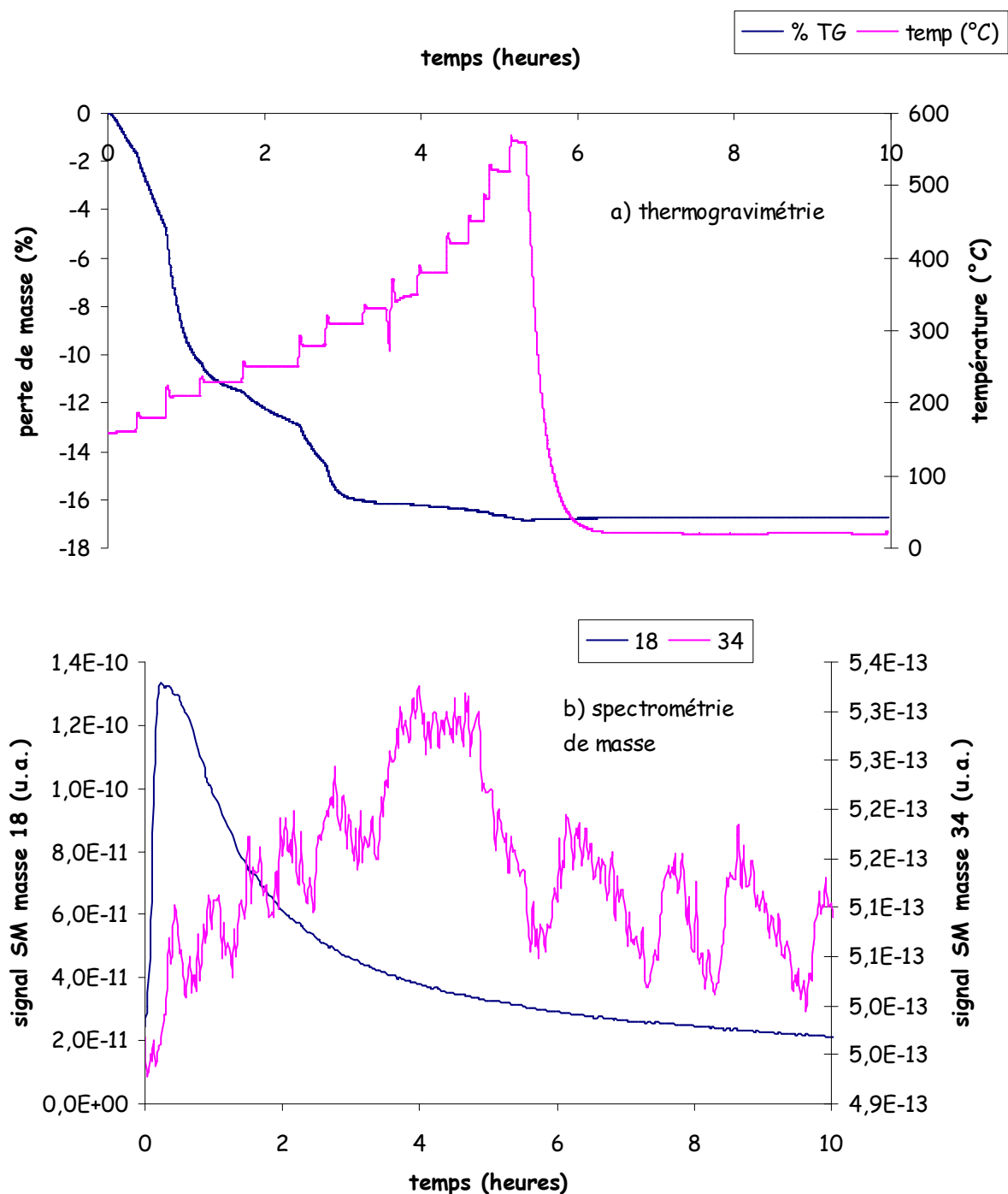


Figure 3C-18 : Thermogramme (a) et suivi des dégagements gazeux par spectrométrie de masse (b) lors de la réduction de l'hydroxosulfure de cobalt pour des températures variables

La perte de masse totale est de 16,7%. Nous avons observé uniquement un dégagement gazeux de vapeur d'eau, le sulfure d'hydrogène n'a jamais été détecté. L'analyse par diffraction des rayons X après l'expérience a montré la présence de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  uniquement (figure 3C-19).



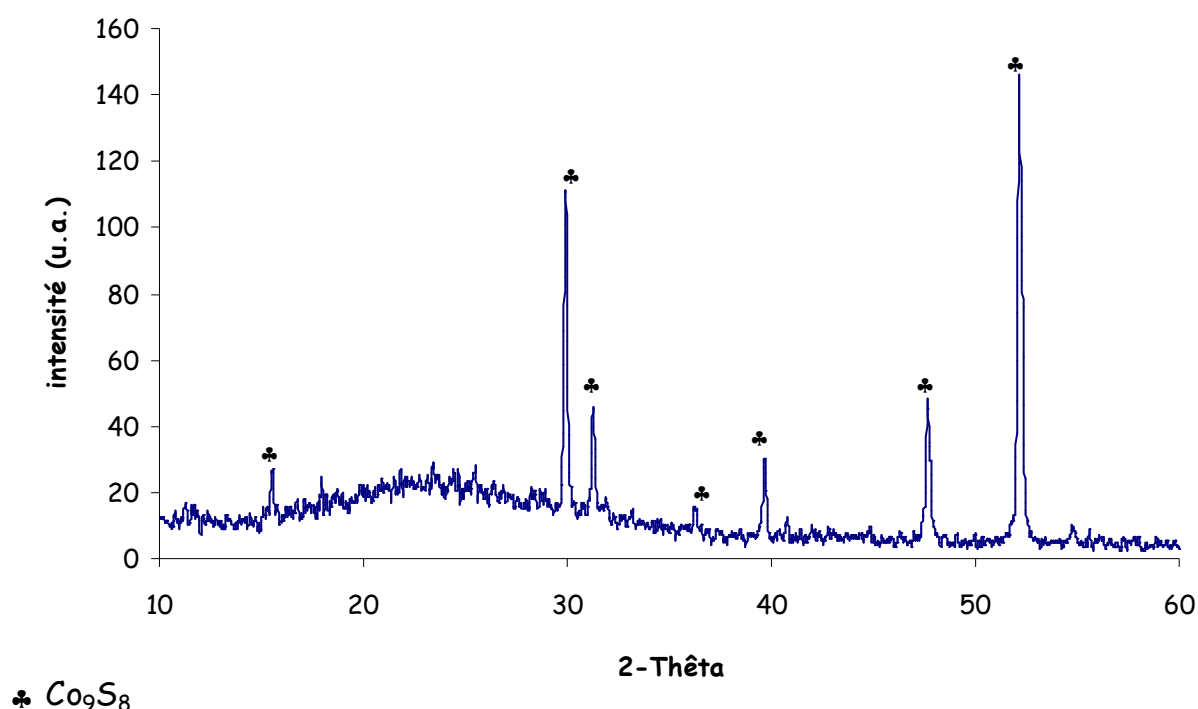


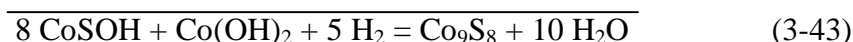
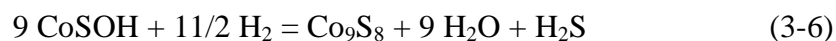
Figure 3C-19 : Diffractogramme du solide après montée en température sous hydrogène

Nous avons montré que le solide initial contenait des impuretés d'hydroxyde de cobalt, de l'ordre de quelques pourcents. Nous pouvons supposer que la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se sulfure en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  selon la réaction :



D'après les données thermodynamiques, cette réaction est possible dès la température ambiante, puisqu'à 298 K, la variation d'enthalpie libre dans les conditions standard est  $\Delta G^\circ = -60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et la variation d'enthalpie libre expérimentale de la réaction est  $\Delta G_{\text{exp}} = -75 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec  $P_{\text{H}_2} = 500 \text{ hPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ hPa}$  et  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0,001 \text{ hPa}$ .

En résumé, nous pouvons considérer les deux réactions suivantes :



En considérant la réaction (3-43) issue de la combinaison linéaire des deux réactions (3-42) et (3-6), on calcule une proportion stœchiométrique d'hydroxyde de cobalt d'environ 9,7 % massique. Ceci est cohérent avec les observations de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission du solide initial (*cf. chapitre 2*).

La quantité théorique d'hydrogène piégé par atome de cobalt est de  $5/9 = 0,56$  mole d'hydrogène par mole de cobalt (au lieu de  $11/18 = 0,61$  pour la seule réaction chimique (3-6).

Les valeurs expérimentales de  $n_{\text{H}_2}^{\infty}/n_{\text{Co}}$  sont déterminées par rapport à la quantité totale en cobalt dans l'échantillon. La valeur moyenne expérimentale à saturation de 0,59 mole d'hydrogène par mole de cobalt est cohérente avec la valeur calculée de 0,56.

De plus, les pertes de masse théoriques calculées pour les différentes températures d'expérience sont exprimées ci-dessous :

♦ Cas n°1 : à température ambiante, aucun gaz n'est désorbé :

$$\Delta m_{1_{\text{théo}}} = \frac{5 * 2}{8 * 108 + 93} * 100 = 1,04\% \quad (3-44)$$

D'après la figure 3C-9, à 20°C la perte de masse expérimentale vaut 1,08 %.

♦ Cas n°2 : à une température supérieure à 130°C, l'eau est désorbée :

$$\Delta m_{2_{\text{théo}}} = \frac{5 * 2 - 10 * 18}{8 * 108 + 93} * 100 = -17,7\% \quad (3-45)$$

D'après la figure 3C-18, la perte de masse expérimentale est de -16,7%.

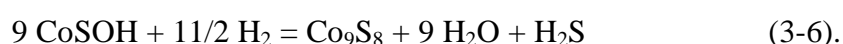
Cette proposition de deux réactions parallèles est donc cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

De plus, la sulfuration de la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$  consomme également de l'hydrogène. Ceci peut expliquer la présence d'hydroxyde de cobalt (par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge) dans les expériences de manométrie à faible pression initiale d'hydrogène, après interaction avec l'hydrogène. En effet, pour sulfurer la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , il est nécessaire de disposer d'une quantité d'hydrogène suffisante pour former le sulfure d'hydrogène (réaction (3-6)) qui réagit ensuite avec  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (réaction (3-42)). Il est donc normal d'observer l'hydroxyde de cobalt aux faibles pressions d'hydrogène si le sulfure d'hydrogène n'est pas produit en quantité suffisamment importante par la réaction (3-6).

## V. Mécanisme envisagé

L'ensemble des caractérisations réalisées sur le solide après interaction avec l'hydrogène présenté dans ce chapitre ainsi que les expériences de manométrie et de thermogravimétrie à température ambiante et en température ont permis de mieux comprendre le phénomène se produisant entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène.

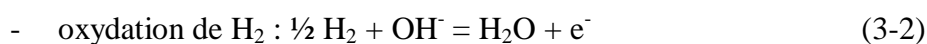
Nous avons montré que l'hydrogène est majoritairement consommé par la réaction suivante :



En présence d'hydroxyde de cobalt, celui-ci réagit avec  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2$  pour former  $\text{Co}_9\text{S}_8$  selon la réaction :



Cette conclusion est en désaccord avec le mécanisme d'oxydo-réduction proposé par S. Camaro et al. <sup>[3]</sup> :



La réaction (3-6) avait déjà été proposée par l'équipe de l'IRC <sup>[4]</sup>. Cependant, ils supposaient que le piégeage de l'hydrogène s'opère en deux étapes selon le domaine de pression d'hydrogène considéré ( $P < 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ou  $P > 1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Nous avons montré par spectroscopie Raman que la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se forme pour toutes les pressions initiales d'hydrogène, même les plus faibles, et assez rapidement (de l'ordre de 24 à 48 heures). Ces observations sont en désaccord avec le mécanisme proposé par C. Loussot <sup>[4]</sup>. De plus, des analyses XPS effectuées par l'équipe IRC, ont montrées que le solide initial était constitué seulement à environ 16% de ponts S-S par rapport au soufre total <sup>[59]</sup>. Cette dernière information est importante dans la mesure où l'ouverture des ponts S-S par action des molécules d'hydrogène ne permet d'expliquer qu'une fraction de la quantité d'hydrogène piégé.

Nous proposons donc le schéma de la figure 3C-20, pour représenter la réaction (3-6) :

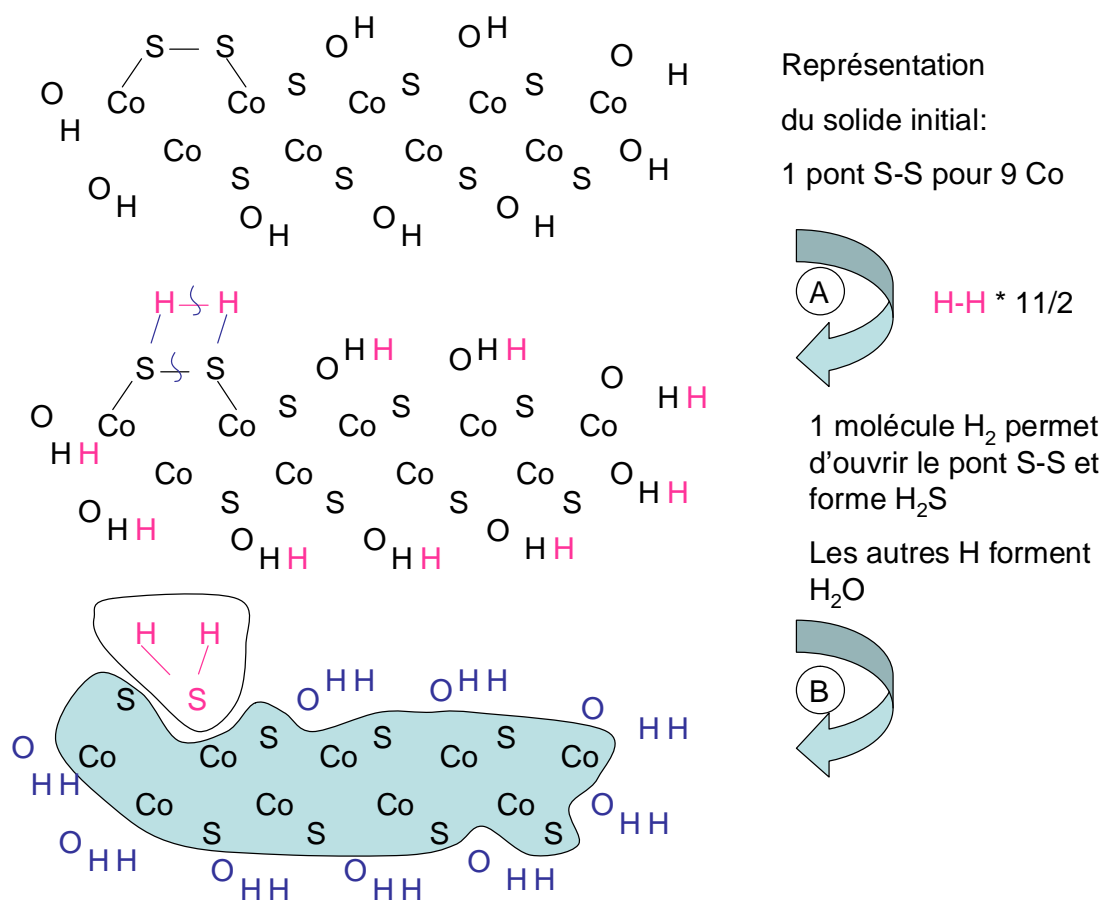
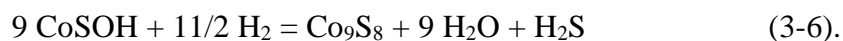


Figure 3C-20 : Schématisation du mécanisme d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène

La première étape représentée (A) correspond à l'ouverture d'un pont sulfure S-S par une molécule d'hydrogène et conduit à la production d'une molécule de sulfure d'hydrogène. Cette hypothèse nécessite environ 22% de ponts sulfures, ce qui est en accord avec les résultats de C. Loussot<sup>[59]</sup>. La deuxième étape représentée (B) schématise la dissociation des autres molécules d'hydrogène afin de former les neuf molécules d'eau et on retrouve alors la maille de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

## VI. Conclusion

L'ensemble des expériences sous hydrogène et des caractérisations a permis de montrer que l'interaction de l'hydroxosulfure de cobalt avec l'hydrogène se produit selon la réaction chimique suivante :



Cette réaction met en jeu des processus de germination et de croissance qui évoluent avec la température :

- à température ambiante, nous sommes en présence d'un cas limite de germination lente et de croissance instantanée,
- à plus haute température, la réaction se produit selon un cas complexe de germination et de croissance à développement interne anisotrope limitée par la diffusion de l'hydrogène dans le volume du solide,
- vers 180°C, les courbes cinétiques changent et on note la présence de deux maxima. Compte tenu de ce qui précède, l'interprétation la plus vraisemblable des deux maxima est celle des deux réactions en parallèle conduisant à la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  : la réaction (3-6) entre  $\text{CoSOH}$  et  $\text{H}_2$ , et la réaction (3-42) entre  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  (formé par la réaction (3-6)).

L'existence de ces deux réactions est évidemment à envisager aux températures inférieures à 180°C, bien que cela n'apparaisse pas directement sur les courbes cinétiques.

*Remarque : le fait que le test de pseudo-stationnarité soit « vérifié » peut sembler incompatible avec cette proposition. Toutefois, il faudrait reproduire et analyser plus précisément les courbes, en particulier celles à hautes températures où les deux maxima de vitesse sont visibles.*

Nous avons montré que les mécanismes proposés par S. Camaro et al. <sup>[3]</sup> et C. Loussot <sup>[4]</sup> ne permettent pas d'expliquer totalement le phénomène d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène.

Nous avons proposé un mécanisme en accord avec les observations expérimentales XPS et Raman, expliquant la formation d'une molécule de sulfure d'hydrogène à partir d'un pont sulfure et d'une molécule d'hydrogène ; les autres atomes d'hydrogène servant à former neuf molécules d'eau.





## Conclusion générale

Dans le domaine nucléaire en France, le bitume est principalement utilisé pour le conditionnement des boues provenant de la décontamination des effluents liquides de moyenne activité générés lors des différentes étapes de traitement du combustible usé (par le procédé PUREX).

Cependant, pendant la phase d'entreposage des colis, l'auto-irradiation (radiolyse) du bitume induit une production de gaz de radiolyse (75 à 95% d'hydrogène selon le type de bitume <sup>[2]</sup>) et un gonflement potentiel du volume total de l'enrobé par accumulation de bulles. Le gonflement des enrobés pose des problèmes de sûreté car il est susceptible de conduire à des phénomènes de débordement et oblige à limiter le taux de remplissage des fûts.

La comparaison de différents sites d'entreposage correspondant à différentes productions (La Hague ou Marcoule) a montré que la présence de « sulfure de cobalt » dans les boues limitait le gonflement et a conduit à proposer que ce sulfure serait un « inhibiteur de production de gaz de radiolyse ».

Le principal but de la thèse était de comprendre le phénomène se produisant lors de l'interaction entre le dénommé « sulfure de cobalt » et l'hydrogène de radiolyse.

Afin de réaliser les expériences d'irradiations, nous avons mis en place sur l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL, une voie de faisceau extrait. Lors de notre étude, nous avons irradié une phase organique gazeuse par des protons.

Nous avons également caractérisé l'hydroxosulfure de cobalt initial qui est le « sulfure de cobalt » responsable de l'inhibition de la production d'hydrogène, composé peu connu et mal défini. Les caractérisations poussées ont été effectuées sur ce composé avant et après mise en présence d'hydrogène.

Le bon fonctionnement de la voie de faisceau extrait a été validé grâce à la confrontation des expériences présentées dans le *chapitre 1* et des résultats reportés dans la littérature.

Les caractérisations accomplies ont permis de mieux définir l'hydroxosulfure de cobalt initial, dans le *chapitre 2*. Les résultats RBS et ERDA indiquent que les synthèses sont reproductibles. L'hydroxosulfure de cobalt a une surface spécifique d'environ 100 m<sup>2</sup>/g. De plus, il est amorphe par diffraction des rayons X, bien qu'il présente des traces de Co(OH)<sub>2</sub> de l'ordre de quelques pourcents. Sa décomposition aboutit à la formation des phases CoO et Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> avec dégagement d'eau et de dioxyde de soufre.

Nous n'avons pas pu déterminer avec précision la composition exacte du solide, néanmoins, nous avons adopté l'approximation proposée par S. Camaro et al. et C. Loussot, c'est-à-dire CoSOH plus ou moins hydraté selon les synthèses <sup>[3,4]</sup>. De plus, le solide est très sensible à l'air puisqu'il évolue



même lorsqu'il est stocké dans un dessiccateur sous vide. C'est pourquoi, nous avons conservé le solide directement après sa synthèse dans des ampoules scellées sous gaz inerte ou sous vide dynamique. L'oxydation de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  conduit à la formation de sulfate de cobalt hexa-hydraté avec probablement une morphologie tubulaire.

Les expériences conduites sous irradiation par des protons ont montré que le solide interagit seulement avec l'hydrogène radiolytique produit indépendamment de la radiolyse, des hydrocarbures. La quantité d'hydrogène fixé par le solide dépend de la pression d'hydrogène mais est indépendante de l'irradiation ou non du solide.

La caractérisation du solide a révélé la présence de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  à l'issue de l'interaction avec l'hydrogène, pour toutes les pressions initiales d'hydrogène (variant de 4 à 55 hPa).

Les expériences de thermogravimétrie et de manométrie réalisées à température ambiante ont permis de déterminer la capacité maximale de piégeage d'hydrogène :  $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de cobalt.

Les caractérisations du solide ont montré :

- une diminution de la phase d'hydroxyde de cobalt par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge,
- la formation de la phase  $\text{Co}_9\text{S}_8$  par DRX, MET et spectroscopie Raman. De plus, grâce aux expériences in-situ, nous avons pu mettre en évidence la formation de la phase de sulfure de cobalt avec le temps et étudier sa vitesse d'apparition (quelques heures),
- nous avons observé une augmentation de la taille des grains par MET confirmée par les mesures BET,
- l'analyse de la phase gazeuse après interaction avec l'hydrogène a indiqué la présence d'eau.

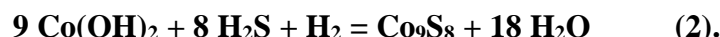
D'autre part, une expérience de piégeage d'hydrogène en deux étapes (fixation d'hydrogène puis suivi de la masse du solide sous vide statique) a montré que le solide ne stocke pas l'hydrogène pour réagir lentement après avec celui-ci.

Toutes ces observations ont prouvé que le solide interagit avec l'hydrogène selon uniquement une réaction chimique. Nous concluons donc que la réaction suivante se produit :



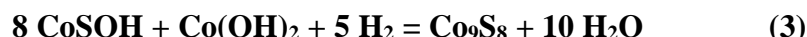
Les expériences de thermogravimétrie conduites en température ont permis de confirmer la désorption d'eau mais pas celle de sulfure d'hydrogène.

Afin d'expliquer l'absence de sulfure d'hydrogène en phase gazeuse et la disparition de la phase  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , nous proposons que cette phase se sulfure selon la réaction :



D'après les données thermodynamiques, la réaction (2) est possible dès la température ambiante.

La combinaison linéaire de (1) et (2) s'écrit :



D'après la réaction (3), la phase d'hydroxyde de cobalt représente 9,7 % massique. Le rapport théorique d'hydrogène par atome de cobalt est de 0,56, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale déterminée (0,59).

Grâce aux expériences de thermogravimétrie à différentes températures, nous avons montré que la réaction (1) met en jeu des processus de germination et de croissance dont la vitesse évolue indépendamment :

- à température ambiante, nous sommes en présence d'un cas limite de germination lente et de croissance instantanée,
- à plus haute température, la réaction se produit selon un modèle de germination et de croissance à développement interne anisotrope limitée par une étape de diffusion,
- vers 180°C, on note la présence de deux maxima sur les courbes cinétiques que nous pouvons attribuer aux deux réactions (1) et (2).

Les mécanismes précédemment proposés par S. Camaro et al. <sup>[3]</sup> et C. Loussot <sup>[4]</sup> ne permettent pas d'expliquer totalement le phénomène d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène.

Nous avons proposé un mécanisme (en accord avec la quantité de ponts sulfures initialement présents dans le solide et avec la spectroscopie Raman), expliquant la formation d'une molécule de sulfure d'hydrogène à partir de l'ouverture d'un pont sulfure par une molécule d'hydrogène, les autres atomes d'hydrogène servant à former les neuf molécules d'eau et, in fine, la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ .

Toutefois, ce mécanisme n'est qu'une représentation très schématique de ce qui se passe en réalité avec les processus de germination et de croissance. La germination de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  à partir de  $\text{CoSOH}$  a un mécanisme qui lui est propre, et qui reste inconnu (c'est en général celui des deux processus le plus mal connu en terme d'étapes réactionnelles). La croissance de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  se déroule à l'aide d'étapes réactionnelles se produisant à la surface des grains recouverts de germes de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (adsorption des molécules d'hydrogène à la surface de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , réaction d'interface), et dans le cœur

du grain (diffusion d'intermédiaires réactionnels dans la phase de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  et  $\text{CoSOH}$ ). Enfin, il faut également envisager la désorption de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  de la surface de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  (figure 1).

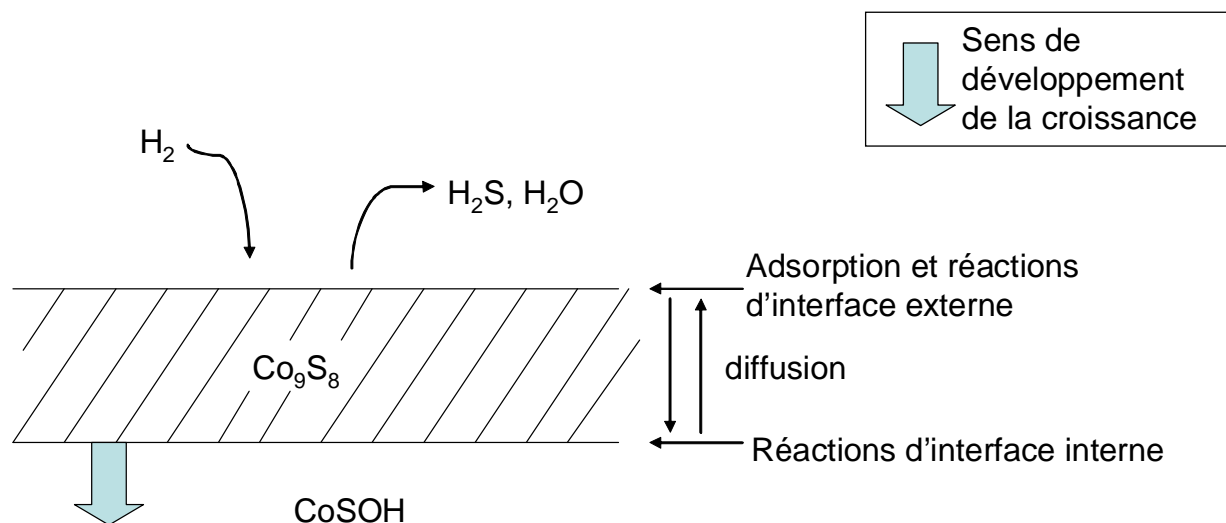


Figure 1 : Représentation schématique du mécanisme proposé

Pour confirmer et préciser les propositions formulées ci-dessus, nous proposons de conduire un ensemble d'expériences de thermogravimétrie à différentes températures et à pressions d'hydrogène et d'eau contrôlée, de façon à modéliser précisément la germination et la croissance. Nous pourrions alors extraire les valeurs de fréquence de germination  $\gamma$  et de réactivité de croissance  $\Phi$  aux différentes températures étudiées, et tenter d'en déduire les mécanismes de germination et de croissance. Toutefois, il faut d'ors et déjà reconnaître que la modélisation ne sera pas très simple à effectuer du fait de la superposition des deux réactions (1) et (2).





## **Annexe A : Gestion des déchets nucléaires**

L'objet de cette annexe est de présenter dans un premier temps les problèmes engendrés par les déchets résultant de l'industrie électronucléaire, leur conditionnement et leurs modes de stockage possibles. Ensuite, nous nous focaliserons sur le bitume, matériau utilisé pour le conditionnement des boues provenant de la décontamination des effluents liquides de moyenne activité générés lors des différentes étapes de traitement du combustible usé.

### **I. Contexte de l'étude**

Comme toute activité industrielle, la production d'énergie et l'utilisation des rayonnements engendrent des déchets. Ceux-ci proviennent des centrales et des autres installations nucléaires, des laboratoires de recherche, des services de médecine nucléaire, etc.

#### **I.1. Les déchets radioactifs**

##### **I.1.1. Définition**

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) donne pour les déchets radioactifs la définition suivante : « Toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ».

##### **I.1.2. Origine des déchets**

En France, l'énergie nucléaire produit 80% de l'électricité. Cette industrie est la principale source de déchets radioactifs (85% de la radioactivité totale) ; le reste provient des activités médicales, industrielles et de la recherche. On compte 58 réacteurs REP (Réacteurs à Eau Pressurisée). Ils produisent de l'énergie à partir de la fission de l'uranium 235 ou du plutonium 239. Ainsi, deux types de combustibles sont utilisés : l'oxyde d'uranium enrichi  $\text{UO}_2$ , ou l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , le MOX (Mixed OXydes). Typiquement, 21,5 tonnes de combustible sont chargées par an dans un réacteur de 900 MW à eau légère <sup>[60]</sup>.

Si l'ensemble du cycle du combustible produit des déchets, c'est néanmoins dans le combustible usé que se trouve la quasi-totalité de la radioactivité engendrée par le cycle. En effet, après 4 à 5 ans de

fonctionnement en réacteur, le combustible voit sa composition profondément modifiée, suite à la formation de nombreux nouveaux radionucléides (figure A-1).

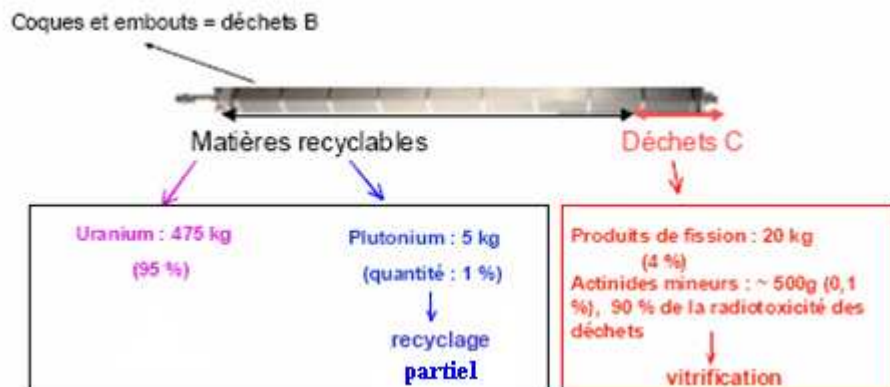


Figure A-1: Structure du combustible utilisé <sup>[61]</sup>

De plus, les crayons de combustibles irradiés dégagent une forte chaleur en raison d'une émission intense de rayonnement  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils sont entreposés temporairement en piscine de désactivation pour que la radioactivité décroisse.

La France a opté pour le recyclage de ce combustible usagé. Le traitement du combustible s'effectue à l'usine COGEMA de la Hague, selon le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) schématisé sur la figure A-2. Les crayons de combustible sont tronçonnés afin de libérer les pastilles de combustible qui sont dissoutes dans de l'acide nitrique concentré et bouillant.

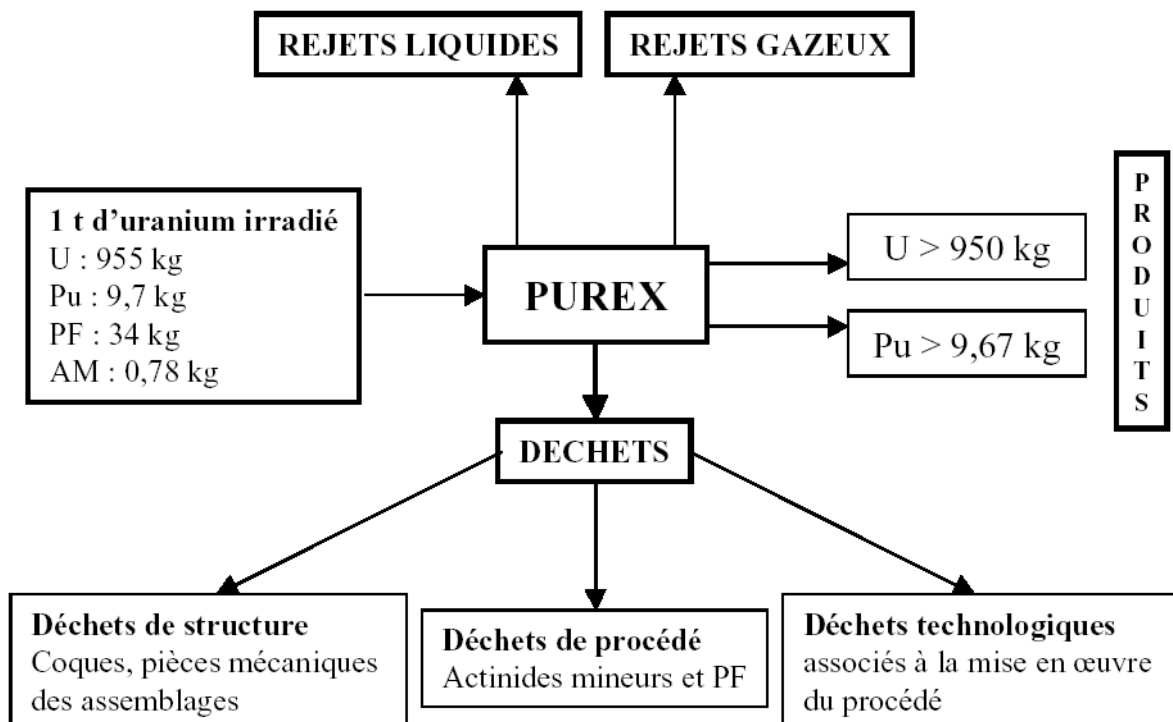


Figure A-2 : Schéma du procédé PUREX

### I.1.3. Deux critères de classement

Tous les déchets radioactifs ne sont pas identiques. Ils sont classés selon deux critères :

- le niveau d'activité, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement émis, qui conditionne l'importance des protections à utiliser pour se protéger de la radioactivité,
- la période radioactive des produits contenus, qui permet de définir la durée de la nuisance potentielle des déchets.

Ainsi trois catégories de déchets, présentés dans le tableau A-1, ont été définies par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs).

Catégorie	Activité	Type d'émetteurs	Période	Destination
Déchets A	Faible et moyenne	Bêta Gamma Traces d'alpha	< 30 ans	Centre de l'Aube
Déchets B	Faible et moyenne	Alpha Bêta Gamma	> 30 ans	Non déterminée
Déchets C	Haute activité	Alpha Bêta Gamma	> 30 ans	Non déterminée

**Tableau A-1: Classification, définie par l'ANDRA, des différents types de déchets nucléaires <sup>[1]</sup>**

Les déchets A ont pour origine par exemple, les objets contaminés comme les gants, les filtres, les résines utilisées en médecine nucléaire, en industrie et en centrales nucléaires.

Les déchets B quant à eux ont des origines variées : les gaines et les embouts, boues issues du retraitement du combustible usé...

Pour finir, les déchets C proviennent du retraitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires (produits de fission et actinides).

Chaque type de déchets nécessite un mode de gestion spécifique.

De nouveaux critères ont été mis en place pour différencier de manière complémentaire les déchets radioactifs en fonction de leur activité massique. Celle-ci est décrite dans le tableau A-2.



Catégorie	Activité massique	Période courte ( $< 30$ ans)	Période longue ( $> 30$ ans)
Radioactivité naturelle	-	Stockage de déchets TFA	Stockage de déchets dits FAVL (faible activité à vie longue)
TFA (très faible activité)	$< 100$ Bq/g		
FA (faible activité)	Entre 100 et 100 000 Bq/g environ	Centre de stockage de l'Aube	Recherches
MA (moyenne activité)	Entre 100 kBq/g et 100 MBq/g environ		
HA (haute activité)	$\sim 10$ GBq/g	Loi Bataille <sup>[62]</sup> du 30 décembre 1991	

Tableau A-2 : Nouvelle classification des déchets radioactifs <sup>[1]</sup>

## I.2. La gestion des déchets radioactifs

Les déchets nucléaires entrent dans le champ d'action de la loi Bataille <sup>[62]</sup> votée le 30 décembre 1991, organisant un programme de recherche, d'une durée de 15 ans, fondé sur trois orientations. Elles se définissent ainsi :

- « **La séparation poussée et la transmutation des déchets** », dont l'objectif est de trier et de transformer certains déchets à vie longue en d'autres déchets, moins toxiques et à durée de vie courte.

- « **Le stockage en formation géologique profonde** », dont l'objectif est de mettre au point des dispositions et des technologies de stockage définitif en sous-sol, en privilégiant les concepts permettant la réversibilité. Les laboratoires souterrains sont des outils essentiels de cet axe de recherche.

- « **Le conditionnement et l'entreposage de longue durée** », dont l'objectif est de mettre au point les conditionnements des déchets radioactifs et leurs modalités d'entreposage de longue durée, le temps que des solutions définitives soient éventuellement mises en œuvre.

Les recherches sur le premier et le troisième axe sont coordonnées par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), celles sur le second par l'ANDRA.

Le parlement a évalué en 2006 les résultats de ces recherches et a retenu provisoirement les solutions suivantes :

- le principe du traitement des combustibles usés et des déchets radioactifs. Ce processus permet de conditionner dans des matrices adaptées les déchets ultimes, en prévision de leur gestion à long terme,

- les matières radioactives en attente de traitement et les déchets radioactifs en attente d'une solution de gestion pérenne, doivent être pris en charge dans des installations d'entreposage sûres en surface. La durée de vie est estimée à une cinquantaine d'années,
- pour les déchets ne pouvant pas être stockés en surface ou en faible profondeur pour des raisons de sûreté nucléaire ou de radioprotection, le plan national de gestion des matières et déchets radioactifs retient le stockage en couche géologique profonde comme solution de référence.

De plus, un nouveau projet de loi a été établi <sup>[64]</sup>. Il définit un programme de recherche et de nouveaux objectifs quant à la gestion des déchets nucléaires (figure A-3) :

- il est prévu de confier à l'ANDRA, le pilotage des recherches sur le stockage souterrain en couche géologique profonde et sur l'entreposage longue durée,
- le pilotage des recherches sur la séparation poussée/transmutation reviendra au CEA.

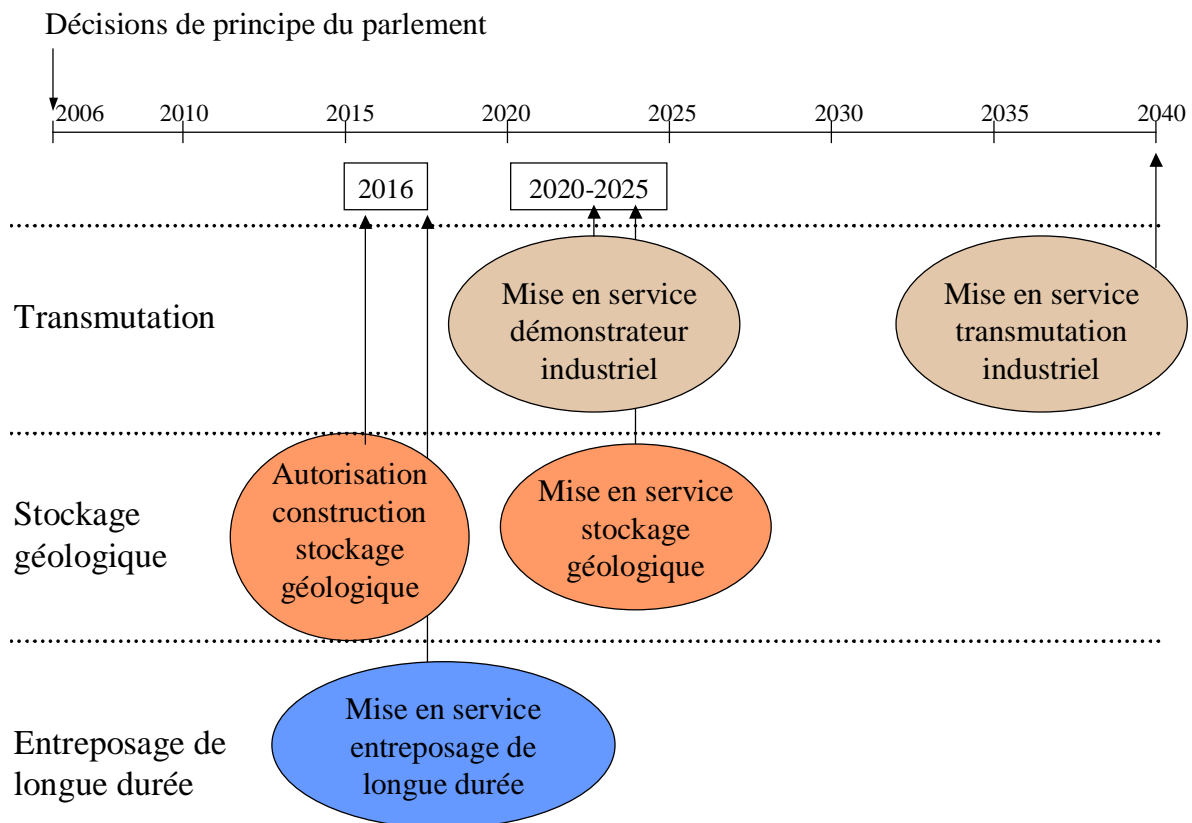


Figure A-3 : Objectifs de la loi de 2006 concernant la gestion des déchets nucléaires <sup>[63]</sup>

### **I.2.1. Principe du stockage**

L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives. Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité.

Pour cela, il faut entièrement maîtriser la gestion des déchets radioactifs, de leur production à leur stockage définitif, en passant par leur conditionnement.

### **I.2.2. Le conditionnement des matières radioactives**

Le conditionnement est un processus industriel qui met en œuvre :

- un matériau de blocage qui immobilise les déchets Ce matériau constitue **la matrice**.
- une (ou plusieurs) enveloppe(s), dans laquelle (lesquelles) les déchets immobilisés sont placés, facilitant ainsi principalement la manutention.

**L'ensemble est appelé colis.**

Pour le stockage, l'environnement géologique assure dans un premier temps la protection de ce colis, puis dans un second temps joue lui-même le rôle d'une barrière très efficace contre la dispersion des éléments contenus dans le colis, le tout sur des périodes très longues durant lesquelles la radioactivité décroît fortement.

## ***II. Les enrobés bitumeux : le cœur de notre étude*** <sup>[2,65]</sup>

Les enrobés bitumeux sont des déchets radioactifs issus du traitement des combustibles usés par le procédé PUREX (figure A-4) et font partie de la catégorie B.

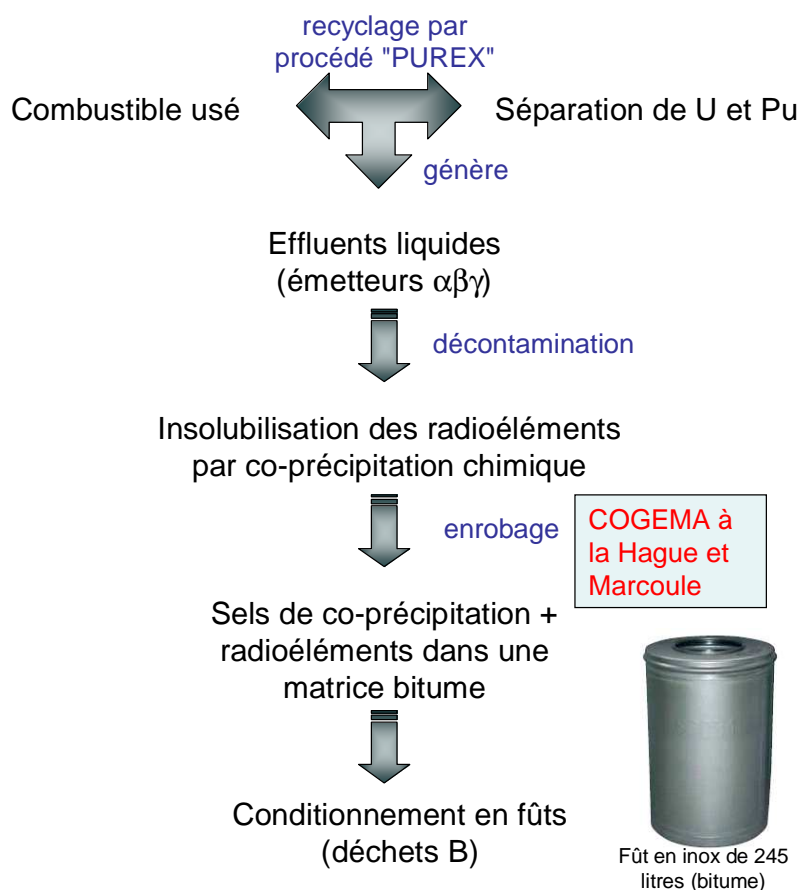


Figure A-4 : Etapes aboutissant à la fabrication des enrobés bitumineux

Ce procédé de conditionnement a été mis en œuvre par COGEMA à Marcoule depuis 1966 (STEL : station de traitement des effluents liquides) et depuis 1989, à l'usine de traitement de La Hague (STE3 : station de traitement des effluents 3).

## II.1. Nature des radioéléments présents

Les radioéléments ne représentent que quelques ppm dans le colis. Les différents radionucléides pouvant être présents dans le colis sont essentiellement des émetteurs  $\beta, \gamma$  mais des émetteurs  $\alpha$  peuvent également être présents. L'activité par colis (fût de 250 kg) est de l'ordre de 3700 GBq en  $\beta, \gamma$  et 18,5 GBq en  $\alpha$ , ce qui correspond à un débit de dose initial respectivement de 6,4 Gy/h et 0,47 Gy/h.

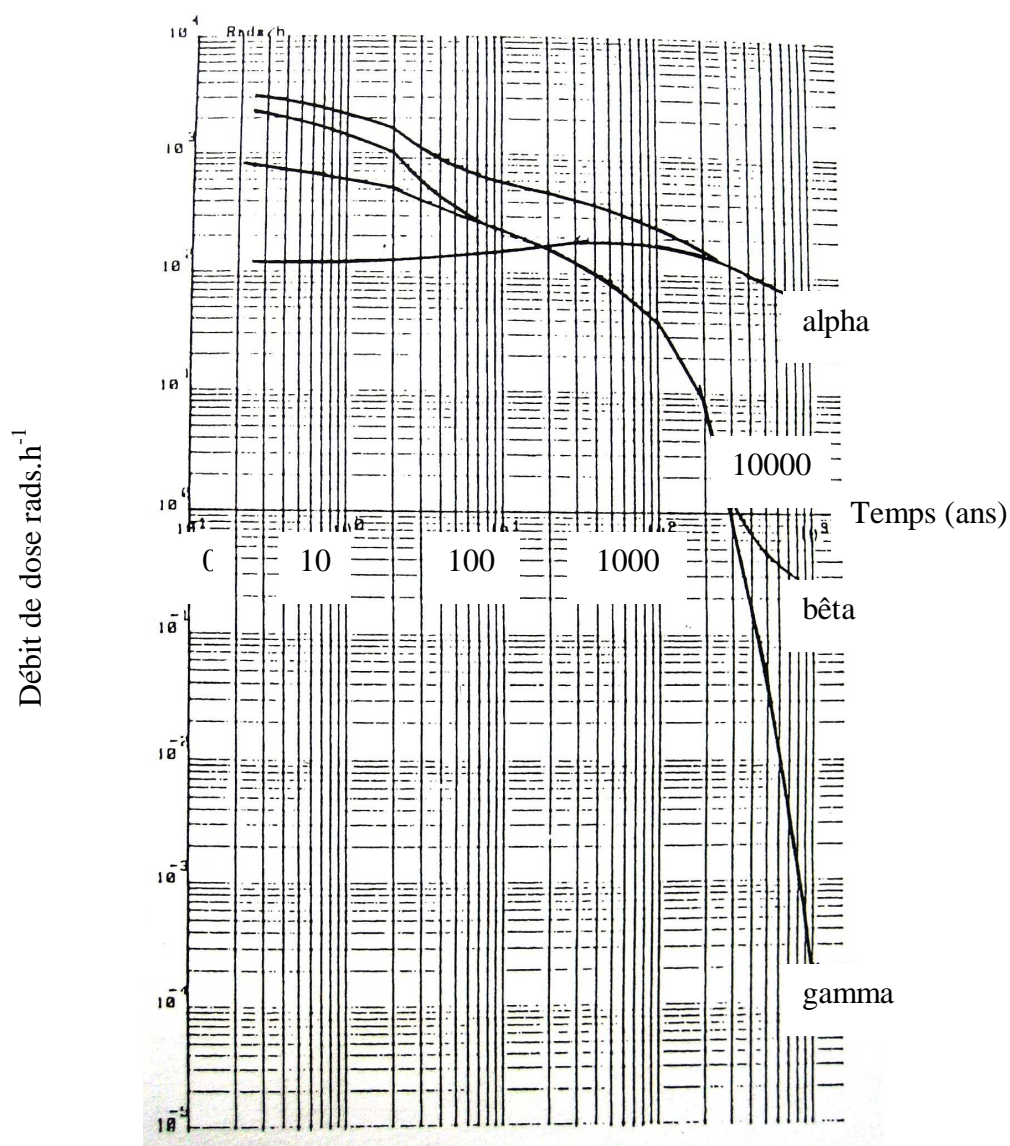


Figure A-5 : Evolution de la radioactivité  $\alpha, \beta, \gamma$  dans un fût de moyenne activité <sup>[2]</sup>

L'activité radiochimique évolue à court terme (300 ans) vers une activité  $\alpha$  majoritaire (figure A-5) représentée essentiellement par les radionucléides Pu, Am et Np. Les radioéléments émetteurs  $\beta\gamma$  présents dans les déchets bitumineux sont nombreux (tableau A-3).

	Radioélément	Période	
		(an)	% activité $\alpha$
Emetteurs $\alpha$	$^{238}\text{Pu}$	<b>87,7</b>	75 à 80
	$^{239}\text{Pu}$	<b>24100</b>	8 à 10
	$^{240}\text{Pu}$	<b>6540</b>	10 à 15
	$^{241}\text{Am}$	<b>433</b>	2 à 60
	$^{242}\text{Cm}$	0,447	0,5 à 1,4
	$^{244}\text{Cm}$	18,1	5 à 8
	$^{242}\text{Pu}$	<b>376000</b>	2 à 6
	$^{235}\text{U}, ^{238}\text{U}, \dots$		< 0,2
Emetteurs $\beta, \gamma$			% activité $\beta, \gamma$ (hors $^{241}\text{Pu}$ )
	$^{60}\text{Co}$	5,27 an	0,001 à 2
	$^{90}\text{Sr}$	<b>29,1 an</b>	1 à 12,5
	$^{90}\text{Y}$	64,0 h	1 à 12,5
	$^{106}\text{Ru}$	1,008 an	12,5 à 48
	$^{106}\text{Rh}$	29,8 s	12,5 à 48
	$^{125}\text{Sb}$	2,77 an	0,5 à 4
	$^{134}\text{Cs}$	2,06 an	0,5 à 4,5
	$^{137}\text{Cs}$	<b>30,2 an</b>	1 à 13
	$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2,6 min	1 à 12
	$^{144}\text{Ce}$	0,78 an	0,2 à 20
	$^{144}\text{Pr}$	17,3 min	0,2 à 20
	$^{147}\text{Pm}$	26,3 an	0,3 à 1,3
	$^{154}\text{Eu}$	8,6 an	0,3 à 1,5
	$^{155}\text{Eu}$	<b>49,6 an</b>	0,1 à 0,3
	$^{241}\text{Pu}$	14,4 an	30 x activité $\alpha$ totale
	$^{95}\text{Zr}$	0,17 an	
	$^3\text{H}, ^{129}\text{I}, ^{99}\text{Tc}, \dots$		0,1 à 0,3

Tableau A-3 : Emetteurs  $\alpha, \beta, \gamma$  contenus dans les déchets bitumineux <sup>[2]</sup>

## II.2. Procédé de décontamination et d'enrobage STE3

Les effluents liquides contenant les déchets à stabiliser sont traités par co-précipitation chimique de manière à insolubiliser les radionucléides présents. Ce traitement, suivi de deux étapes de décantation, permet la concentration de l'activité dans les boues de co-précipitation.

Le surnageant décontaminé après contrôle radioactif est rejeté en mer.

Parmi tous les entraîneurs présents lors du procédé de décontamination des effluents liquides, on retiendra qu'il y a un précipité de sulfure de cobalt entraînant la co-précipitation des éléments ruthénium, antimoine et cobalt radioactifs. Le sulfate de baryum et le PPFNi (Précipité Préformé de Ferrocyanure de Nickel potassium) entraînent respectivement le strontium et le césium.

Les boues ainsi obtenues (précipités complexes de divers sels et flocculants) sont alors enrobées dans la matrice bitume. L'opération d'enrobage des boues s'effectue entre 120 et 200°C dans une extrudeuse. Il en résulte une dispersion des composés de co-précipitation et des radioéléments dans la matrice bitume, appelée enrobés bitumineux. Comme il s'agit principalement de l'immobilisation

d'effluents radioactifs de stations de traitement d'effluents, on y retrouve les précipités qui ont permis l'entraînement des radioéléments. A titre d'exemple, un fût de 279 kg contient 166 kg de bitume, 7 l d'eau et 106 kg des sels et hydroxydes responsables de la radioactivité. Les sels sont des sulfates ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{NaSO}_4$ ), des nitrates ( $\text{NaNO}_3$ ), des ferrocyanures ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , de Ni, K), des sulfures (de Co) et des hydroxydes (de Fe, Cu, Ti). Les nitrates et sulfates de sodium sont solubles.

### II.3. Le bitume

Aujourd'hui, les bitumes proviennent presque exclusivement du traitement des pétroles bruts dont ils constituent la fraction la plus lourde. Ce sont des résidus solides dont la composition chimique varie avec l'origine du brut pétrolier et avec le processus de distillation.

Le bitume est fabriqué industriellement à partir du pétrole par distillation atmosphérique ( $370^\circ\text{C}$ ), puis distillation sous pression réduite (84-140 hPa) à  $400^\circ\text{C}$ . Résidu de distillation sous vide, il constitue donc la coupe la plus lourde du pétrole. Les bitumes ainsi obtenus sont dits bitumes de distillation directe.

Les différents types de bitumes fabriqués sont caractérisés par leur grade et classés selon leurs caractéristiques physiques. Plus le grade est élevé, plus un bitume est mou (ou peu visqueux).

Le bitume est composé de carbone, d'hydrogène et d'hétéroatomes en quantités plus variables. Ces derniers, responsables de la fonctionnalité et de la polarité des molécules, contribuent très largement aux propriétés physiques des bitumes.

C	83 à 87 %
H	10 à 11 %
O	0,2 à 3 %
N	0,3 à 1,1 %
S	1 à 6 %

Tableau A-4 : Composition du bitume (% massique) <sup>[2]</sup>

On distingue dans le bitume trois types de molécules :

- des hydrocarbures saturés, linéaires ou ramifiés,
- des aromatiques à au moins un cycle benzénique et pouvant contenir des cycles saturés ou des chaînes alkyles,
- des composés hétéroatomiques (O, S, N...).

Le bitume a été retenu comme matériau d'enrobage pour les déchets de faible et moyenne activités pour :

- le pouvoir de confinement élevé (bonne résistance à la lixiviation des enrobés sains),
- le faible coût de fabrication.

## **II.4. Évolution à long terme des colis « bitumes »**

Les phénomènes majeurs pouvant affecter le comportement des colis sont la radiolyse due à l'auto-irradiation de l'enrobé, le vieillissement du bitume, son oxydation superficielle, l'absorption d'humidité ambiante, la biodégradation.

Ce sont la production puis l'évacuation des gaz de radiolyse, essentiellement de l'hydrogène, qui jouent le rôle dominant dans le dimensionnement des colis et de leur mode de gestion en entreposage.

Lorsque de l'eau parvient au contact de l'enrobé, elle y diffuse lentement et atteint les sels (d'abord les plus proches de la paroi des colis) qui s'hydratent progressivement. Il en résulte, à terme, une dissolution des radionucléides contenus dans les sels ainsi qu'un gonflement de l'enrobé de bitume qui, par effet mécanique, voit sa perméabilité globalement augmenter. Les radionucléides relâchés peuvent alors migrer dans la zone de bitume plus perméable vers l'extérieur du colis.





## Annexe B : Expériences d'irradiation

Cette annexe présente d'une part les photographies du montage utilisé dans les expériences d'irradiation, et d'autre part, les détails des calculs relatifs aux expressions de la dose, du débit de dose et du rendement radiolytique en produits formés.

### I. Photographies

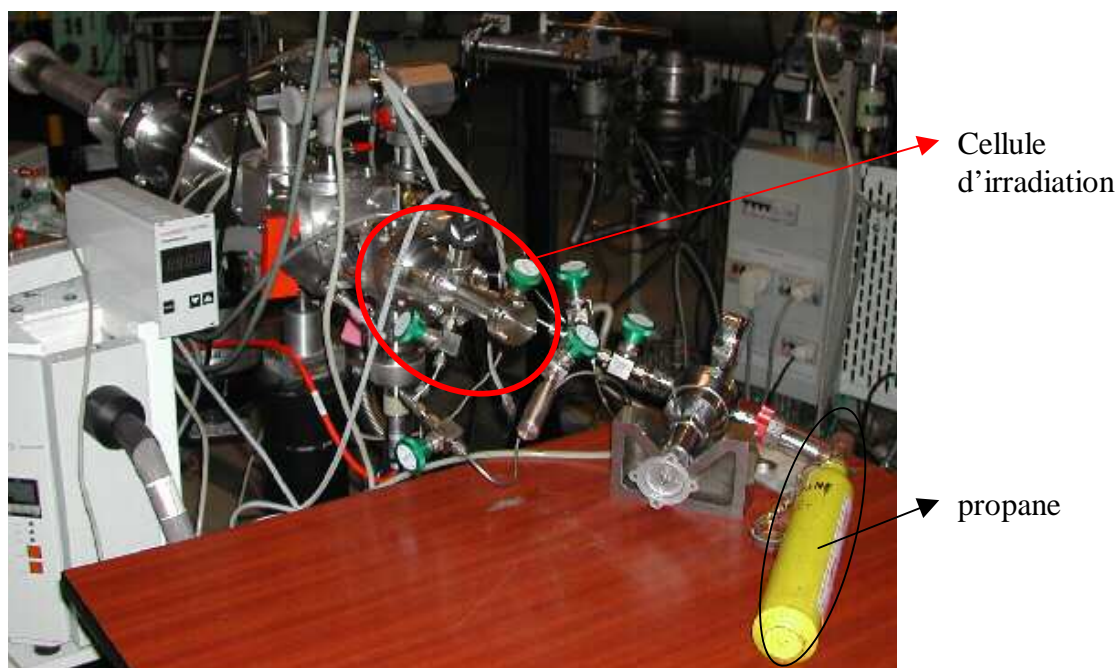


Figure B-1: Photographie de la voie de faisceau extrait installée à l'IPNL



Figure B-2 : Photographie de la cellule d'irradiation



Figure B-3 : Photographie du chromatographe en ligne sur la cellule d'irradiation

## II. Détail du calcul de la dose absorbée

### II.1. Par le gaz

Afin de pouvoir décrire quantitativement les phénomènes mis en jeu lors des mécanismes de radiolyse, il est nécessaire de définir la dose de rayonnement absorbée par le système irradié. La dose est définie comme la quantité d'énergie déposée par unité de masse du milieu :

$$D_{\text{gaz}} = \frac{\Delta E}{\Delta m} \quad (\text{B-1})$$

avec  $D_{\text{gaz}}$  : dose absorbée par le gaz en gray (Gy),  $(1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1})$   
 $\Delta E$  : énergie en joule (J) communiquée par les rayonnements au gaz de masse  $\Delta m$  (en kg).  
 $(1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J})$

Afin de rendre plus pratique son utilisation, l'équation (B-1) est exprimée de façon plus explicite. On exprime alors  $\Delta E$  de la façon suivante :

$$\Delta E = 1,6 \cdot 10^{-13} * E_p * n_{p/s} * t_{\text{irr}} \quad (\text{B-2})$$

avec :  $E_p$  : énergie des protons à la sortie de la fenêtre d'extraction du faisceau (MeV),

$n_{p/s}$  : nombre de protons incidents par seconde,

$t_{irr}$  : temps d'irradiation (s).

$$\text{Or, } n_{p/s} = \frac{i_{\text{faisceau}}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \quad (\text{B-3})$$

où  $i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A).

$$\textbf{Finalement :} \quad \Delta E = 10^6 * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{irr} \quad (\text{B-4})$$

L'expression de la masse de matière irradiée ( $\Delta m$ ), nécessite le calcul du volume occupé par cette matière dans la cellule d'irradiation.

#### Calcul du volume irradié :

Les électrons éjectés après ionisation (induite par rayonnement), peuvent eux-mêmes être suffisamment énergétiques pour produire ultérieurement des ionisations et des excitations. Si l'énergie de ces électrons secondaires est relativement petite, leurs parcours dans les liquides ou les solides seront petits et chaque ionisation secondaire qu'ils induiront sera située à proximité de l'ionisation initiale ; au contraire, dans les gaz, ces électrons couvriront un volume plus important.

Si on suit ce raisonnement, dans le cas de l'irradiation d'un solide, le volume irradié correspondra grossièrement au volume de la trace du faisceau ; dans le cas d'un gaz, il correspondra au volume total du récipient d'irradiation, du fait de l'agitation des molécules gazeuses, l'irradiation sera donc homogène dans tout le volume.

Grâce aux dimensions de la cellule, on trouve un volume total de gaz  $V_T = 52 \text{ cm}^3$ .

On peut maintenant exprimer la quantité de gaz irradié ; à partir de la loi des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ), on écrit :

$$n = \frac{P * 100 * V_T * 10^{-6}}{R * T} \quad (\text{B-5})$$

où  $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$n$  : nombre de moles de gaz dans le volume  $V_T$  (mol),

$V_T$  : volume total ( $\text{cm}^3$ ),

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$P$  : pression (hPa),

$T$  : température en Kelvin ( $T = 298 \text{ K}$ ).

La pression est exprimée en hPa puisque c'est l'unité de mesure du capteur piézoélectrique que nous avons choisi.

Comme  $\Delta m = n * M * 10^{-3};$

M : masse molaire du gaz irradié (g.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta m$  : masse (kg)

On en déduit que 
$$\Delta m = \frac{P * 100 * V_T * 10^{-6} * M * 10^{-3}}{R * T} \quad (B-6)$$

En reportant les résultats des équations (B-4) et (B-6) dans l'équation (B-1), on obtient toutes simplifications faites :

$$D_{\text{gaz}} = \frac{10^{13} * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{\text{irr}} * R * T}{P * V_T * M} \quad (B-7)$$

où,  $D_{\text{gaz}}$  : dose absorbée par le gaz irradié (en Gy)

$E_p$  : énergie des protons après la fenêtre (MeV)

$i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A)

$t_{\text{irr}}$  : temps d'irradiation (s)

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T : température (K)

$V_T$  : volume total occupé par le gaz (cm<sup>3</sup>)

P : pression (hPa).

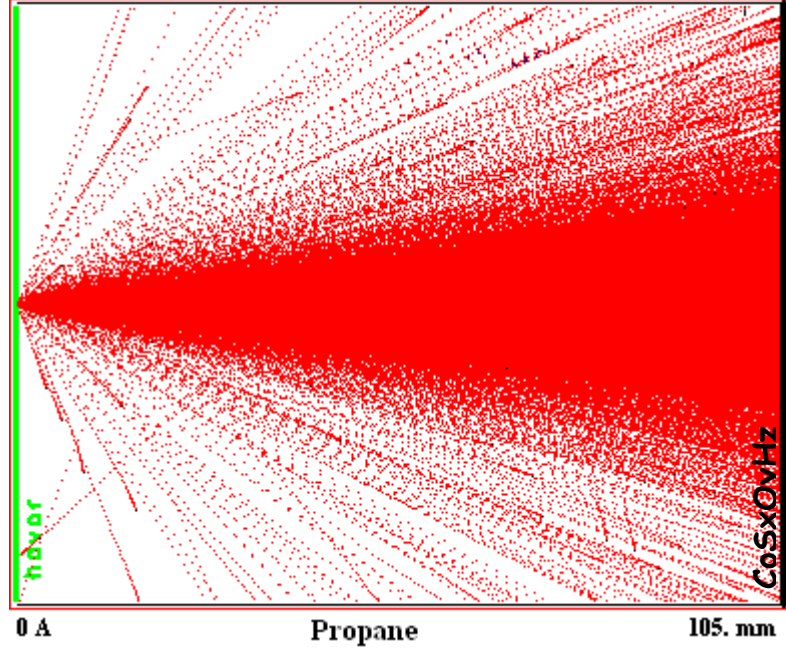
M : masse molaire du gaz irradié (g.mol<sup>-1</sup>).

## II.2. Par le solide

Pour déterminer la dose absorbée par le solide, soit pour les pressions de propane inférieures à 450 hPa, il faut connaître l'énergie des protons à l'interface gaz-solide. Nous avons donc utilisé le programme SRIM <sup>[6]</sup> et nous avons simulé les différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en Havar, propane à une pression définie et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500 µm.

Dans le cas de l'irradiation du solide, nous avons introduit une pression de 350 hPa dans la cellule. Les protons ont une énergie initiale de 3,0 MeV et vont perdre 450 keV après traversée de la fenêtre de Havar (10 µm). Ils parcourent ensuite les 105 mm de propane dans la cellule : à l'interface

propane/ $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , les protons ont une énergie de 1,0 MeV. Ils vont finalement s'arrêter dans le solide après un parcours de 11  $\mu\text{m}$ . On considère que toute la surface du solide est irradiée car, comme le montre la simulation SRIM (figure B-4), au fur et à mesure du parcours des protons dans le propane, le diamètre du faisceau diverge pour finalement atteindre le diamètre de la pastille (13 mm).



**Figure B-4: Simulation SRIM des différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en Havar, propane à une pression de 350 hPa et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$**

Pour déterminer la dose reçue par le solide  $D_{\text{solide}}$ , il faut donc déterminer la masse irradiée :

$$\Delta m = \rho * V_{\text{irr}} * 10^{-3} \quad (\text{B-8})$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'hydroxosulfure de cobalt ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  
 $V_{\text{irr}}$  est le volume de solide irradié ( $\text{cm}^3$ ).

Le volume irradié par les protons correspond au volume d'un cylindre de diamètre équivalent à celui de la pastille et de longueur correspondant au parcours des protons dans  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  :

$$V_{\text{irr}} = \pi * (d/2)^2 * R_p \quad (\text{B-9})$$

avec  $d$  : diamètre de la pastille (1,3 cm)

$R_p$  : parcours projeté des protons dans le solide (à 350 hPa de propane,  $R_p = 11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ).

En combinant les expressions des équations (B-4), (B-8) et (B-9) dans (B-1), on aboutit à l'expression suivante :

$$D_{\text{solide}} = \frac{10^9 * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{\text{irr}}}{\rho * \pi * (d/2)^2 * R_p} \quad (\text{B-10})$$

avec  $D_{\text{solide}}$  : dose absorbée par le solide (Gy)  
 $E_p$  : énergie des protons à l'entrée du solide (MeV)  
 $i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A)  
 $t_{\text{irr}}$  : temps d'irradiation (s)  
 $\rho$  : masse volumique du solide (g/cm<sup>3</sup>)  
 $d$  : diamètre de la pastille (cm)  
 $R_p$  : parcours des protons dans le solide (cm).

### III. Détail du calcul du débit de dose

Le débit de dose s'exprime en gray par seconde ; il est donné par le rapport de la dose sur le temps d'irradiation. Cependant un terme est modifié, il s'agit du volume irradié. En effet, pour calculer le débit de dose, on considère qu'à un instant  $t$  le volume irradié est le volume de la trace du faisceau (et non celui de la cellule d'irradiation). Le débit de dose est donc fonction du diamètre du faisceau ( $\phi = 0,5$  cm) et du parcours des protons dans le propane (qui dépend de la pression imposée) (tableau 1-1).

$$\dot{D} = \frac{\Delta E}{\Delta m * t_{\text{irr}}} = \frac{10^6 * E_p * i_{\text{faisceau}} * t_{\text{irr}}}{\Delta m * t_{\text{irr}}} = \frac{10^6 * E_p * i_{\text{faisceau}}}{\Delta m} \quad (\text{B-11})$$

avec :  $\dot{D}$  : débit de dose en gray par seconde,

De plus,

$$\Delta m = \frac{P * 100 * V_{\text{trace}} * 10^{-6} * M * 10^{-3}}{R * T} = \frac{P * V_{\text{trace}} * M * 10^{-7}}{R * T} \quad (\text{B-12})$$

où  $V_{\text{trace}}$  : volume de la trace du faisceau de protons en cm<sup>3</sup>.

Le volume de la trace peut être exprimé par :  $V_{\text{trace}} = \pi * (\phi/2)^2 * R_p$

où  $\phi$  : diamètre du faisceau = 0,5 cm,

$R_p$  : parcours des protons de 2,75 MeV dans le propane (en cm).

L'expression du débit de dose est alors :

$$\dot{D} = \frac{10^{13} * E_p * i_{\text{faisceau}} * R * T}{P * \pi * (\phi / 2)^2 * R_p * M} \quad (\text{B-13})$$

avec  $\dot{D}$  : débit de dose en gray par seconde,  
 $E_p$  : énergie des protons à la sortie de la fenêtre (MeV),  
 $i_{\text{faisceau}}$  : intensité du faisceau (A),  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  
 $T$  : température (K),  
 $P$  : pression (hPa),  
 $\phi$  : diamètre du faisceau (cm) = 0,5 cm,  
 $R_p$  : parcours des protons de 2,75 MeV dans le propane (cm),  
 $M$  : masse molaire du gaz irradié ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

#### IV. Détail du calcul du rendement radiolytique

Dans le but de comparer la quantité d'hydrogène produit au cours des différentes expériences d'irradiation, il est également nécessaire de définir le rendement radiolytique de l'hydrogène. Celui-ci correspond au nombre de molécules d'hydrogène qui apparaissent pour 100 eV déposés dans le système ; il est noté :

$$G(\text{H}_2) = \frac{N_{\text{H}_2} * 100}{E_{\text{déposée}}} \quad (\text{B-14})$$

où  $N_{\text{H}_2}$  : nombre de molécules de  $\text{H}_2$  formées après irradiation d'une masse  $m$  de gaz,  
 $E_{\text{déposée}}$  : énergie déposée dans le système (eV).

On peut exprimer de façon plus développée l'expression de l'énergie déposée dans le système par l'équation :

$$E_{\text{déposée}} = E_p * 10^6 * n_{p/s} * t_{\text{irr}} \quad (\text{B-15})$$

où les termes  $E_p$ ,  $n_{p/s}$  et  $t_{\text{irr}}$  ont été définis précédemment.



On remplace alors dans l'équation (B-14) et on obtient :

$$G(H_2) = \frac{N_{H_2} * 100}{E_p * 10^6 * n_{p/s} * t_{irr}} = \frac{n_{H_2} * N_a * 100}{E_p * 10^6 * n_{p/s} * t_{irr}} \quad (B-16)$$

avec  $n_{H_2}$  : nombre de moles de  $H_2$  formées, déterminé par chromatographie en phase gazeuse,

$N_a$  : nombre d'Avogadro ( $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),

$E_p$  : énergie des protons à la sortie de la fenêtre (MeV),

$n_{p/s}$  : nombre de protons incidents par seconde,

$t_{irr}$  : temps d'irradiation (s).





## Annexe C : Matériels et méthodes

### I. Méthode de préparation des solides

Différents solides ont été préparés :  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , selon les protocoles décrits ci-dessous. La méthode de synthèse de ces solides est celle établie par l'IRC <sup>[4,5]</sup>.

Les solides précurseurs des sulfures de cobalt et de l'hydroxosulfure de cobalt sont  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{S}$ , 9 $\text{H}_2\text{O}$  de haute pureté (98 %) de chez Aldrich.

Pour une préparation typique, 0,01 mole du sel de cobalt est dissoute dans 50 mL d'eau distillée. On ajoute ensuite 50 mL, en goutte-à-goutte, d'une solution contenant 0,02 mole de  $\text{Na}_2\text{S}$ , 9 $\text{H}_2\text{O}$  dans la solution précédente à température ambiante sous agitation magnétique. Le précipité obtenu (de pH très basique >12) est ensuite lavé avec de l'eau jusqu'à pH neutre puis séché sous vide ou sous azote pendant 12 heures. Le solide obtenu est un hydroxosulfure de cobalt et a pour formule  $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ .

Pour obtenir  $\text{Co}_9\text{S}_8$  ou  $\text{CoS}_2$ , ce solide est ensuite chauffé à 300°C sous flux de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  respectivement pendant 7 heures ( $\text{H}_2\text{S}$  à 15%).

Ces solides sont très pyrophoriques et très facilement oxydables au contact de l'oxygène de l'air, c'est pourquoi, immédiatement après la synthèse, nous devons les stocker sous vide ou sous azote.

L'hydroxyde de cobalt a été synthétisé par précipitation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{NaOH}$  <sup>[4]</sup>.

### II. Méthodes de caractérisation physico-chimique

Ce paragraphe décrit les méthodes de caractérisation mises en œuvre afin de définir l'hydroxosulfure de cobalt initial, et après interaction avec l'hydrogène.

#### II.1. Caractérisation morphologique

##### II.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de l'hydroxosulfure de cobalt a été réalisée à l'aide d'un microscope JSM 6400 à la tension d'accélération de 20 kV, à l'ENSM/SE.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle

permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

Avec les matériaux isolants (peu conducteurs de l'électricité et de la chaleur), il faut éviter toute charge de l'échantillon, soit en observant la surface telle quelle à basse tension, soit en la rendant artificiellement conductrice par un film approprié sans modifier le microrelief significatif de la surface. On dépose donc par évaporation ou par pulvérisation cathodique un film métallique très fin de préférence en or ou en alliage or-palladium (Au-Pd). Ces éléments lourds exaltent la réémission d'électrons secondaires et assurent une excellente résolution spatiale ; comme ils sont inaltérables, ils permettent une longue conservation. Un dépôt de carbone est préférable si les observations sont associées à des microanalyses élémentaires.

### **II.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Une étude morphologique des solides (initiaux et après interaction avec l'hydrogène) a été effectuée par microscopie électronique en transmission à l'IRC par Mimoune Aouine. Le microscope utilisé est de type JEOL 2010 avec une tension d'accélération de 200 kV. Les solides ont été broyés et dispersés dans l'éthanol par ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Ce microscope est équipé d'un système de microanalyse X (EDS = Energy Dispersive X-ray Spectrometry), ce qui permet une analyse chimique élémentaire d'une zone de l'échantillon.

Cette technique permet à la fois d'observer la morphologie du solide et d'identifier les phases cristallines présentes.

## **II.2. Caractérisation texturale**

### **II.2.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET**

Avant l'analyse, il est nécessaire de dégazer préalablement l'échantillon afin d'éliminer toutes les molécules physisorbées de sa surface (traces d'humidité, gaz adsorbés). Dans notre cas, l'échantillon est maintenu à 150°C environ sous vide dynamique primaire pendant 6 heures. L'azote est utilisé comme gaz adsorbable. Les expériences sont réalisées à la température de l'azote liquide (77 K). L'analyseur utilisé est de type ASAP 2000 (Micromeritics), l'appareil étant situé à l'ENSMSE.

## II.2.2. Détermination de la porosité

### II.2.2.1. Par adsorption d'azote (méthode BJH)

La méthode BJH (condensation capillaire) est fondée sur l'équilibre thermodynamique d'un liquide contenu dans un capillaire avec sa vapeur. Pour déterminer la distribution en tailles des pores dans le domaine 25-500 Å de diamètre, on emploie cette méthode qui utilise l'isotherme de désorption d'azote au moyen de l'appareil ASAP 2000.

### II.2.2.2. Par intrusion de mercure

Cette technique consiste à faire pénétrer un liquide non mouillant dans les pores d'un solide sous l'effet d'une pression sur ce liquide. Les mesures sont opérées sur Micromeritics AutoPore IV, avec du mercure (ENSMSE). Pour compléter les résultats obtenus par la méthode BJH, nous avons donc effectué des expériences de porosimétrie par intrusion de mercure entre 0,003 et 200 MPa, ce qui permet d'analyser une gamme de pores de rayon compris entre 37 Å et 70 µm.

## II.2.3. Mesure de la masse volumique par pycnométrie à l'hélium

Il était nécessaire de connaître la masse volumique de l'hydroxosulfure de cobalt (pour l'utilisation du logiciel SRIM et pour les modélisations que nous avons proposées). Pour cela, nous avons utilisé l'appareil Micromeritics AccuPyc 1330 (ENSMSE). La pycnométrie à hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume réel (hors porosité fermée) d'un échantillon massif ou pulvérulent, de forme régulière ou irrégulière, de masse connue et d'en déduire ainsi la masse volumique.

## II.3. Caractérisation structurale

### II.3.1. Diffraction des rayons X

C'est une des méthodes non destructives qui permet de faire la distinction entre les différentes formes polymorphiques d'un matériau. Lorsqu'un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques, arrive sur un cristal, on observe une "réflexion" uniquement dans certaines directions qui dépendent de l'angle d'incidence  $\theta$ . Dans le cas de nos expériences, nous avons fait varier cet angle a varié de 10° à 60°. Dans le cas d'échantillons formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (C-1)$$

où  $d$  est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h,k,l),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement diffracté et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier). La surface exposée au faisceau de RX doit être relativement plane afin de pouvoir connaître l'angle  $\theta$  avec précision. Le support de l'échantillon tourne, pas à pas, à  $\theta/\text{min}$  alors que le détecteur mesure l'intensité et tourne à la vitesse  $2\theta/\text{min}$ . A l'aide du compteur à scintillations, on récupère l'intensité diffractée aux angles correspondant aux maxima d'intensité diffractée. Ainsi, à chaque composé cristallin correspond un diffractogramme donné.

L'outil employé est le diffractomètre SIEMENS D5000 de l'ENSMSE qui utilise la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre. Le logiciel EVA associé à la base de données JCPDS a permis d'indexer les phases cristallines présentes.

### **II.3.2. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique d'une fréquence déterminée (le domaine infrarouge est compris entre  $10^{12}$  et  $5 \cdot 10^{14}$  Hertz) par le matériau analysé. Cette technique permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans un matériau grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le domaine spectral de l'infrarouge est divisé en proche, moyen et lointain infrarouge. Seul le moyen infrarouge, allant de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ , communément appelé « infrarouge » a été utilisé. Ce domaine correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Les spectres ont été obtenus dans le domaine  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre infrarouge BIORAD (IRTF) et du dispositif de réflexion totale atténuée (ATR) de l'ENSMSE. L'acquisition représente une accumulation de 32 scans. La résolution nominale est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . L'hydroxosulfure de cobalt et les solides de référence ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) ont été broyés et mélangés à du KBr à 9% massique.

### **II.3.3. Spectroscopie Raman**

Lorsqu'on éclaire un milieu matériel par une lumière monochromatique de fréquence connue, une fraction des photons est réfléchiée ou absorbée. Une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi ces photons diffusés, certains ont la même fréquence que le rayonnement excitateur, c'est la diffusion Rayleigh. Un millièème des photons diffusés ont une fréquence différente, c'est l'effet Raman. Ces écarts de fréquences (déplacement Raman) correspondent aux fréquences de vibration de la molécule considérée.

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée sur un spectromètre de type Renishaw équipé d'un microscope permettant l'observation de la surface de l'échantillon. La radiation excitatrice est un

faisceau laser d'argon de longueur d'onde 514 nm (vert). Nous avons utilisé un objectif de grossissement x50. La résolution de l'appareil est de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre est également équipé d'une platine motorisée permettant le déplacement de l'échantillon de façon contrôlée sous le faisceau laser. Cette particularité permet l'acquisition de cartographies qui donne une estimation de la répartition des phases présentes à la surface du solide. Nous pouvons aussi sonder l'échantillon en profondeur (en volume).

Ces caractérisations ont été effectuées au LPCML (Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents) à l'Université Claude Bernard de Lyon avec la collaboration de Gérard Panczer.

## **II.4. Autres caractérisations**

### **II.4.1. Analyses élémentaires**

#### ***II.4.1.1. Analyses chimiques***

Les analyses chimiques en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène ont été réalisées par le Service Central d'Analyse (SCA-CNRS) de Vernaison afin de déterminer la composition chimique de l'hydroxosulfure de cobalt.

Le cobalt est dosé par émission atomique à plasma (ICP). Le soufre, l'oxygène et l'hydrogène sont mesurés par pyrolyse sous différents flux gazeux. Les dégagements gazeux obtenus sont détectés par infrarouge.

#### ***II.4.1.2. Analyses par faisceau d'ions***

Nous avons utilisé les méthodes nucléaires d'analyse afin de déterminer la composition chimique de l'hydroxosulfure de cobalt et de confronter les résultats aux analyses chimiques réalisées par le Service Central d'Analyse. Ces analyses ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.



### II.4.2. Rétrodiffusion élastique d'ions = RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La technique de rétrodiffusion élastique d'ions, aussi appelée RBS permet de déterminer des profils de répartition d'éléments sur des profondeurs allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres suivant le matériau et l'énergie du faisceau d'ions. Un accélérateur de type Van de Graaff produit des particules  $\alpha$  à des énergies de l'ordre du MeV. Ces particules peuvent rétrodiffuser sur les atomes du matériau à analyser. La méthode RBS est basée sur deux principes physiques :

- la diffusion coulombienne,
- la perte d'énergie dans les solides.

#### II.4.2.1. Principe de la diffusion

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie  $E_0$ , interagit avec un noyau de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$ , il diffuse élastiquement dans la direction  $\theta$  (figure C-1) avec l'énergie  $E_1$  inférieure à son énergie initiale  $E_0$  puisque le noyau diffuseur de masse  $M_2$  recule avec une énergie  $E_r$ , appelée énergie de recul.

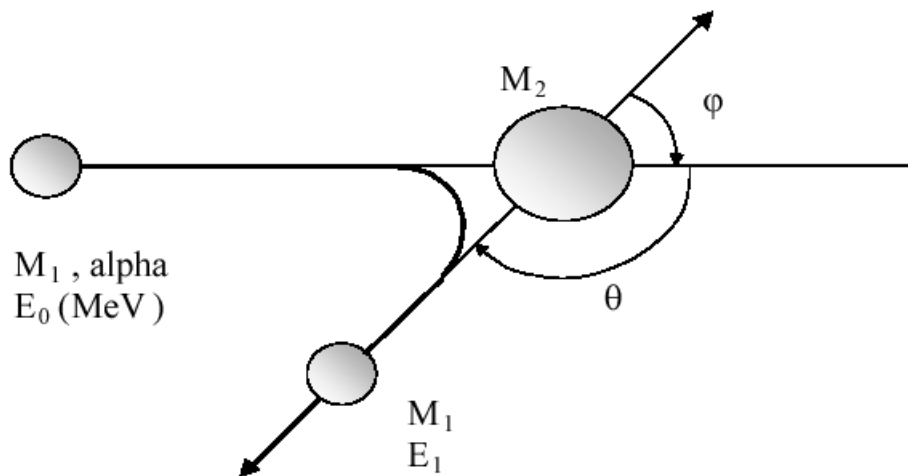


Figure C-1: Représentation schématique de la diffusion élastique

La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permet d'écrire la relation cinématique de ce choc élastique <sup>[66]</sup> :

$$E_1 = K_{M_2} * E_0 \quad (C-2)$$

où  $K_{M_2}$  est appelé facteur cinématique de rétrodiffusion.

$$K_{M_2} = \left[ \frac{\left( M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (C-3)$$

$E_0$ ,  $M_1$  et  $\theta$  sont définis par les conditions expérimentales et sont donc connus. La mesure de l'énergie  $E_1$  permet l'identification du noyau diffuseur par la détermination de sa masse.

#### II.4.2.2. Localisation des atomes cibles en profondeur

##### i. Perte d'énergie

Sous un flux de particules  $\alpha$  d'énergie  $E_0$ , une faible partie est rétrodiffusée en surface de la cible avec une énergie  $E_1 = K_{M_2} E_0$ . La majorité des particules pénètre dans la cible et est ralentie par interactions avec les électrons du milieu en pénétrant dans la cible. Les particules sont alors rétrodiffusées à une profondeur  $X$  dans la cible à l'énergie  $E$  et ressortent de la cible avec une énergie  $E_X$  inférieure à  $E_1$ , ce qu'illustre la figure C-2.

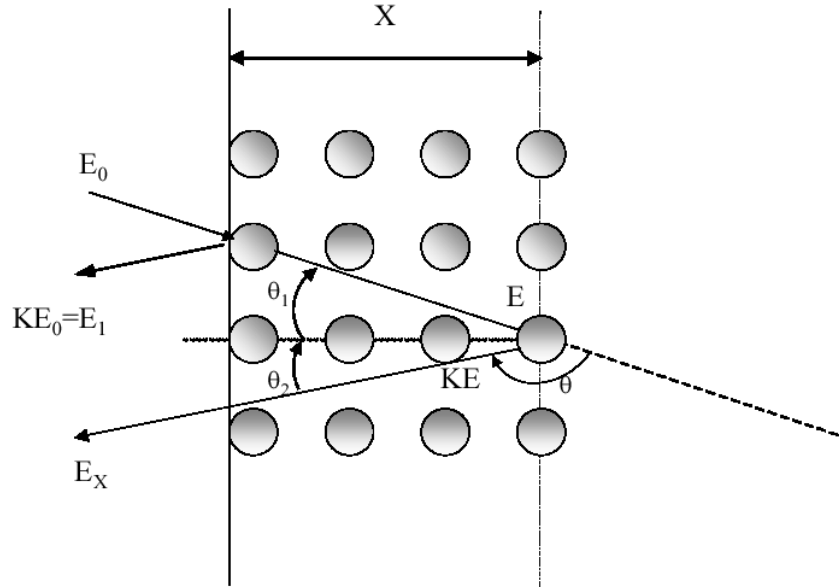


Figure C-2 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur  $X$  d'une cible monoisotopique

La perte d'énergie due au ralentissement des particules avant et après la rétrodiffusion dans la cible à la profondeur  $X$  par rapport à celles qui diffusent en surface s'écrit :

$$\Delta E = E_1 - E_X = [S]X \quad (C-4)$$

où  $[S]$  est le facteur de perte d'énergie. Il est caractéristique du matériau analysé et des conditions expérimentales. On le définit en première approximation par :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE} \quad (C-5)$$

où  $\left( \frac{dE}{dx} \right)$  est le pouvoir d'arrêt du matériau pour des particules  $\alpha$  à l'énergie considérée.

La relation n'est valable que si on admet que les pouvoirs d'arrêts sont constants sur l'épaisseur étudiée. Dans ce cas, la mesure de la perte d'énergie  $\Delta E$  et le calcul du facteur de perte d'énergie [S] donnent accès à la profondeur analysée.

## ii. Aspect quantitatif

La détermination quantitative des profils de concentration est basée sur :

- la détermination et le comptage des particules rétrodiffusées,
- la mesure de l'énergie de ces particules,
- la connaissance des sections efficaces différentielles de diffusion élastique.

Pour chaque particule rétrodiffusée, le détecteur délivre une impulsion électrique. Les impulsions sont classées dans les canaux de largeur énergétique C. On peut alors déterminer la hauteur  $H_i$  du spectre à une énergie donnée :

$$H_i = \frac{N}{\cos \theta_1} Q \frac{C}{S(E_i)} \frac{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_i}}{\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_i}} \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (C-6)$$

avec N : nombre d'atomes diffuseurs par  $\text{cm}^3$ ,  
 Q : nombre de particules incidentes,  
 C : largeur en énergie d'un canal sur le spectre,  
 S( $E_i$ ) : facteur de perte d'énergie pour l'énergie  $E_i$ ,  
 $E_i$  : énergie des particules juste avant rétrodiffusion,  
 $KE_i$  : énergie des particules juste après la rétrodiffusion,  
 $\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : section efficace différentielle moyenne ( $\text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ ) à l'énergie  $E_i$ ,  
 $d\Omega$  : angle solide de détection (sr).

On peut déterminer le nombre de particules rétrodiffusées pour chaque énergie des particules  $\alpha$ , c'est-à-dire à toute profondeur. Un programme de simulation permet de reproduire les spectres expérimentaux en ajustant les concentrations des différents éléments de la cible en fonction de la profondeur découpée en tranches d'épaisseurs connues <sup>[67]</sup>. Il permet donc de passer du spectre expérimental « distribution du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie » au profil de répartition « pourcentage atomique en fonction de la profondeur ». La précision de telles mesures est estimée à 10% près. Cette incertitude est due à la méthode RBS elle-même, mais aussi aux erreurs liées à l'exploitation des spectres bruts lors des simulations.

Le cobalt, le soufre et l'oxygène présents dans les pastilles d'hydroxosulfure de cobalt initial et après interaction avec l'hydrogène (dans les expériences de manométrie) ont donc été dosés par RBS. Nous avons utilisé un faisceau incident d'alpha d'énergie 2,0 MeV.

Le logiciel SIMNRA <sup>[47]</sup> permet d'obtenir une courbe simulée en accord avec la courbe expérimentale, en ajustant les pourcentages atomiques en éléments cobalt, soufre, oxygène et hydrogène (les valeurs prises initialement étant celles fournies par l'analyse chimique du SCA).

#### II.4.3. Détection des ions de recul = ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

L'analyse par détection des atomes de recul (ERDA) est utilisée pour le dosage de l'hydrogène. Elle a été initialement mise au point avec un faisceau d'ions lourds incidents (<sup>35</sup>Cl de 30 MeV) <sup>[68]</sup>, et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène principalement à l'aide de faisceaux d'hélium de un à quelques MeV <sup>[69]</sup>.

Son principe de base est la diffusion élastique mais contrairement à la RBS, on s'intéresse aux atomes de recul émis aux angles avant (figure C-3).

Lors de la collision élastique entre une particule incidente de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$  et un atome de la cible  $M_2 < M_1$  initialement au repos, l'atome cible acquiert l'énergie  $E_r$  tel que :

$$E_r = K_r * E_0 \text{ où } K_r = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)} \cos^2 \theta \quad (C-7)$$

Le terme  $\theta$  correspond à l'angle entre la direction de recul et la direction initiale de la particule incidente. En choisissant une direction incidente suffisamment éloignée de la normale à la surface de l'échantillon, on peut détecter vers l'avant les atomes de recul éjectés de la cible par les particules incidentes. L'optimisation des conditions expérimentales, c'est-à-dire l'épaisseur analysée, la résolution en profondeur et la sensibilité, favorise la géométrie pour laquelle l'angle d'incidence est égal à 75° par rapport à la normale à la cible et l'angle de détection est de 30° <sup>[11]</sup>.

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident de particules  $\alpha$ , en heurtant la cible, induit des protons de recul mais surtout un nombre important de particules incidentes diffusées vers l'avant. Il faut séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique. En raison de sa sensibilité, nous avons choisi la méthode classique de l'absorbant (figure C-3). L'analyse est effectuée avec des particules  $\alpha$  incidentes ayant une énergie de 1,7 MeV.

Un écran de mylar de quelques micromètres d'épaisseur permet d'arrêter les particules  $\alpha$  tout en laissant passer les protons d'énergie de recul de 816 keV. Pour des raisons de disponibilité commerciale, une feuille de mylar de 6,5  $\mu\text{m}$  a été choisie (Goodfellow). Dans ces conditions, la résolution en profondeur est de 18 nm à la surface. Afin de s'affranchir d'une mesure complète des sections efficaces à 30°, nous avons opté pour une normalisation utilisant des cibles de SiC hydrogéné (fournies par A. El Khakani de l'INRS de Varennes au Québec) enrichi à 25% atomique d'hydrogène. Cette méthode permet d'extraire immédiatement la teneur en hydrogène de nos échantillons.

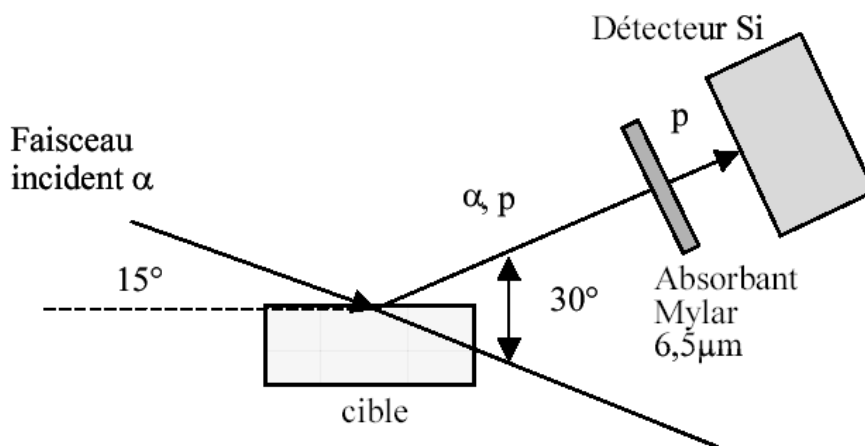


Figure C-3 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour l'ERDA

Les techniques RBS et ERDA sont complémentaires. Les simulations des spectres expérimentaux nécessitent d'effectuer les ajustements « pas à pas » afin de déterminer avec précision les teneurs en Co, S, O et H.

#### II.4.4. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/SM)

L'analyse thermogravimétrique permet la mesure de la variation de masse d'un échantillon, à température et pression de gaz contrôlées. Dans notre cas, le solide étudié a été placé sous flux d'hélium (débit total 2 L.h<sup>-1</sup>) et a été chauffé de l'ambiante à 800 °C, avec une rampe de montée en température de 10°C/min. La thermobalance est couplée à un spectromètre de masse afin de connaître les dégagements gazeux liés à la décomposition des solides. L'appareil utilisé est une thermobalance SETARAM TAG 24 couplée à un spectromètre de masse de type BALZERS ThermoStar (ENSMSE).

#### II.4.5. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (ATG-DSC)

Cette technique permet de mesurer les flux thermiques échangés au cours d'une réaction ou d'une décomposition thermique par exemple, simultanément à la mesure de la variation de masse sous flux gazeux. L'appareil utilisé est un TG-DSC11 de SETARAM (ENSMSE).





## Annexe D : Mise au point des conditions expérimentales d'analyse en spectroscopie Raman

### I. Spectroscopie Raman traditionnelle

La figure D-1 présente deux micrographies de l'état de surface de l'hydroxosulfure de cobalt (issu du lot 5a) avant et après acquisition du spectre Raman. Comme nous pouvons l'observer sur l'image après acquisition du spectre Raman, le faisceau laser provoque un échauffement local du solide qui se transforme en  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Nous avons donc diminué et ajusté la puissance du faisceau laser afin de ne pas modifier le solide.

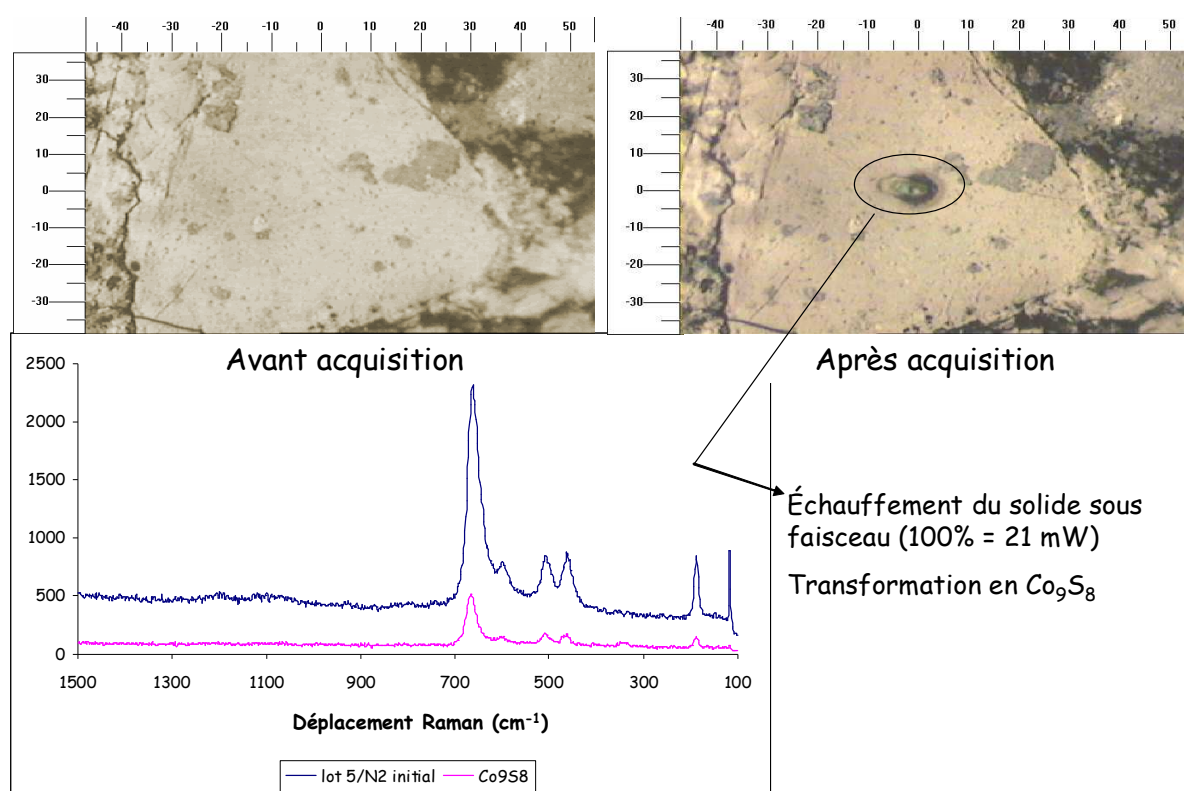


Figure D-1 : Caractérisation de l'hydroxosulfure de cobalt initial du lot 5a par spectroscopie Raman

L'image présentée sur la figure D-2 montre qu'une puissance de faisceau de 2 mW convient.



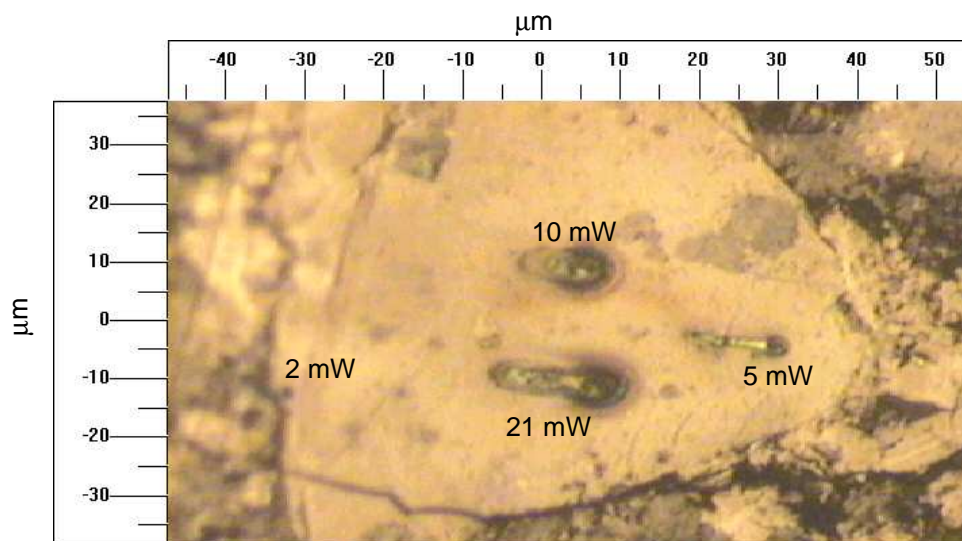


Figure D-2 : Micrographie après analyse Raman d'un hydroxosulfure de cobalt issu du lot 5a selon différentes puissances du faisceau laser

La figure D-3 indique les spectres Raman obtenus selon les différentes intensités du faisceau laser ainsi que celui de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  pour comparaison.

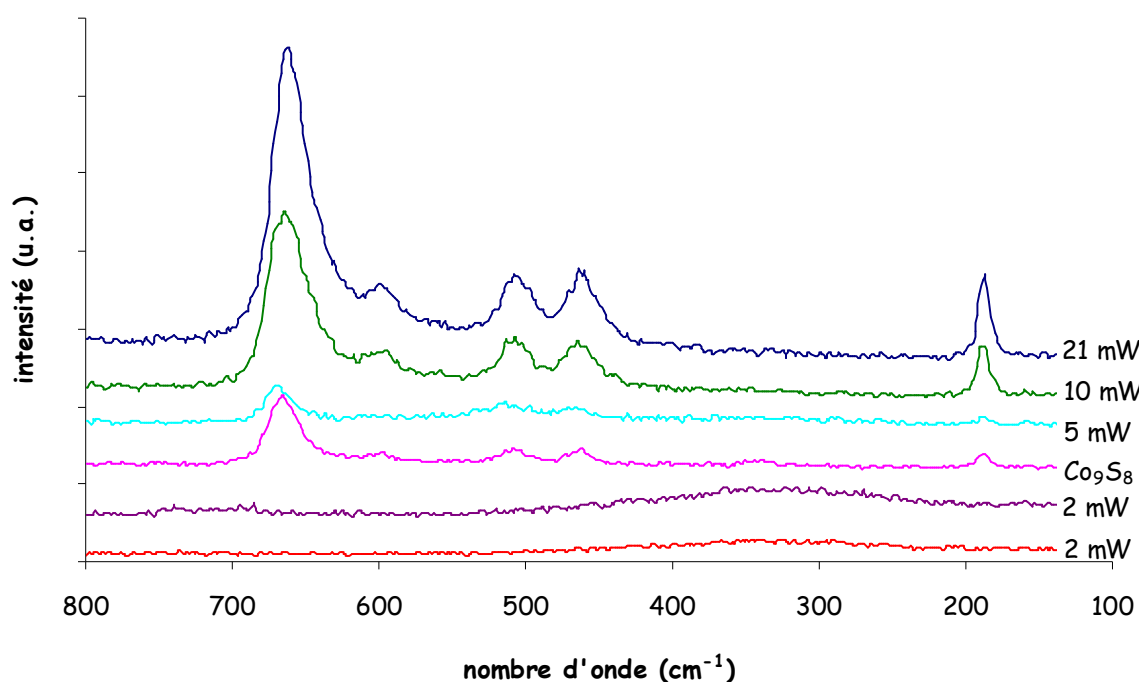


Figure D-3 : Spectres Raman obtenus pour le solide issu du lot 5a selon différentes puissances du faisceau laser

L'hydroxosulfure de cobalt ne présente pas de bandes caractéristiques en Raman, ce qui confirme son caractère amorphe.

## II. Spectroscopie Raman in-situ

Une caractérisation in-situ du solide (sans remise à l'air) à l'issue de l'interaction  $H_2$ - $CoS_xO_yH_z$  par spectroscopie Raman a été entreprise afin de révéler ou non la formation de  $Co_9S_8$  et ainsi de confirmer la réaction chimique proposée. Une extension de la cellule de manométrie a été réalisée afin de pouvoir l'adapter au microscope du spectromètre comme le montre la figure D-4. L'échantillon est placé dans l'extension, sous le hublot de quartz.

La cellule est composée de deux parties : la première partie correspond à une de nos cellules de manométrie ( $21\text{ cm}^3$ ) et la deuxième partie constitue l'extension que nous avons conçue pour les caractérisations par spectroscopie Raman. Celle-ci consiste en une gorge prolongeant le volume de la cellule de manométrie et en une ouverture fermée de façon étanche à l'aide d'un hublot en quartz. Le solide est placé dans la gorge sous le hublot. Il est donc en permanence en contact avec l'hydrogène. Grâce à ce hublot, nous pouvons caractériser le solide au cours de son interaction avec l'hydrogène par spectroscopie Raman sans remise à l'air.

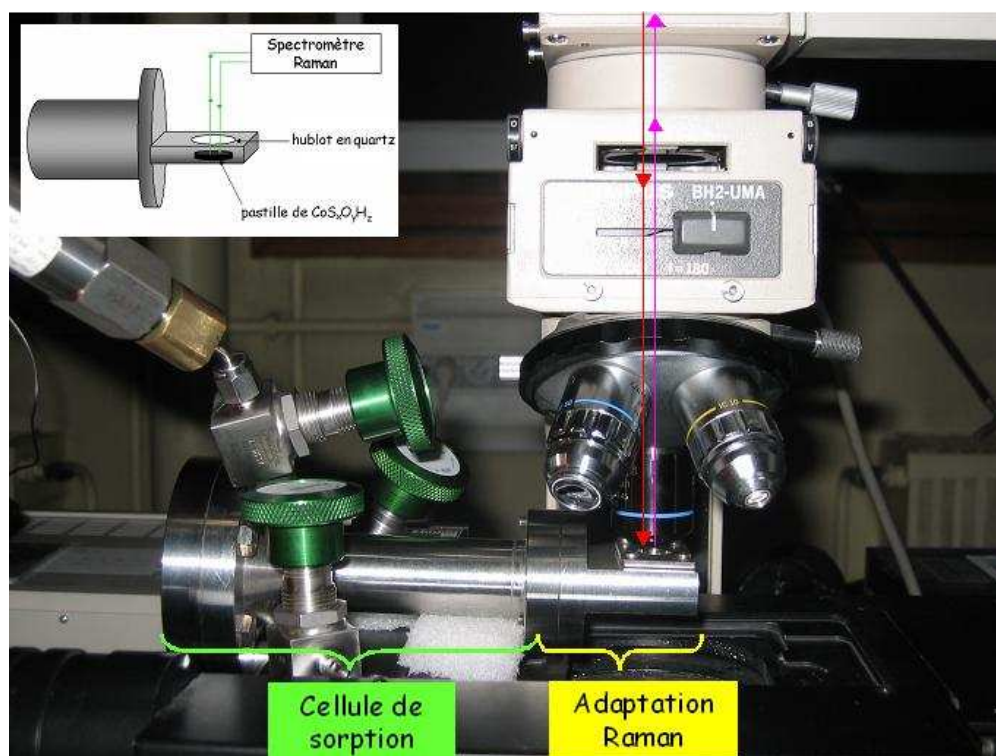


Figure D-4 : Cellule de sorption et son extension pour l'analyse par spectroscopie Raman

Avant toutes manipulations, le spectromètre est calibré sur le silicium. Les caractérisations Raman ont toutes été effectuées suivant le même protocole résumé dans le tableau D-1 :

## Annexe D : Mise au point des conditions expérimentales d'analyse en spectroscopie Raman

	Raman traditionnel	Raman in-situ
Puissance	2 mW	10 mW
Temps de comptage	120 s	
Volume analysé	1 $\mu\text{m}^3$	
Acquisition des spectres	100 à 1065 $\text{cm}^{-1}$	

**Tableau D-1 : Conditions expérimentales de spectroscopie Raman**

La puissance du faisceau a été également ajustée dans les conditions in-situ par rapport aux conditions traditionnelles d'analyse de façon à ne pas observer d'échauffement et de transformation du solide.





## Annexe E : Expériences sous hydrogène

Nous avons conduit des expériences sous hydrogène moléculaire selon deux types d'expériences, la thermogravimétrie et la manométrie, que nous allons décrire.

### ***I. Thermogravimétrie***

#### **I.1. Protocole expérimental**

Les expériences de thermogravimétrie nous ont permis d'enregistrer sous atmosphère dynamique la variation de la masse du solide en fonction du temps à température constante.

La figure E-1 présente le dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences. La balance est une thermobalance symétrique SETARAM TAG 24. Le solide est placé dans un creuset accroché à l'intérieur de la thermobalance. Après fermeture, le volume de la balance est purgé pendant 30 minutes sous grand débit d'hélium (40 L/h).

Les expériences se déroulent sous balayage gazeux à pression atmosphérique :

- un gaz vecteur : l'hélium est introduit par la tête de la balance avec un débit de 1 L/h,
- des gaz auxiliaires : un mélange d'hélium et d'hydrogène est introduit par les côtés de la balance avec un débit total de 1 L/h.

Des débitmètres massiques permettent de réguler la pression partielle des différents gaz auxiliaires à l'entrée de l'appareil.

Un rotamètre permet de vérifier le débit des gaz en sortie de thermobalance.

Le thermocouple situé en dessous du creuset de mesure indique la température à chaque instant.

Un spectromètre de masse BALZERS ThermoStar permet d'analyser les gaz en sortie de thermobalance et de suivre leur évolution.

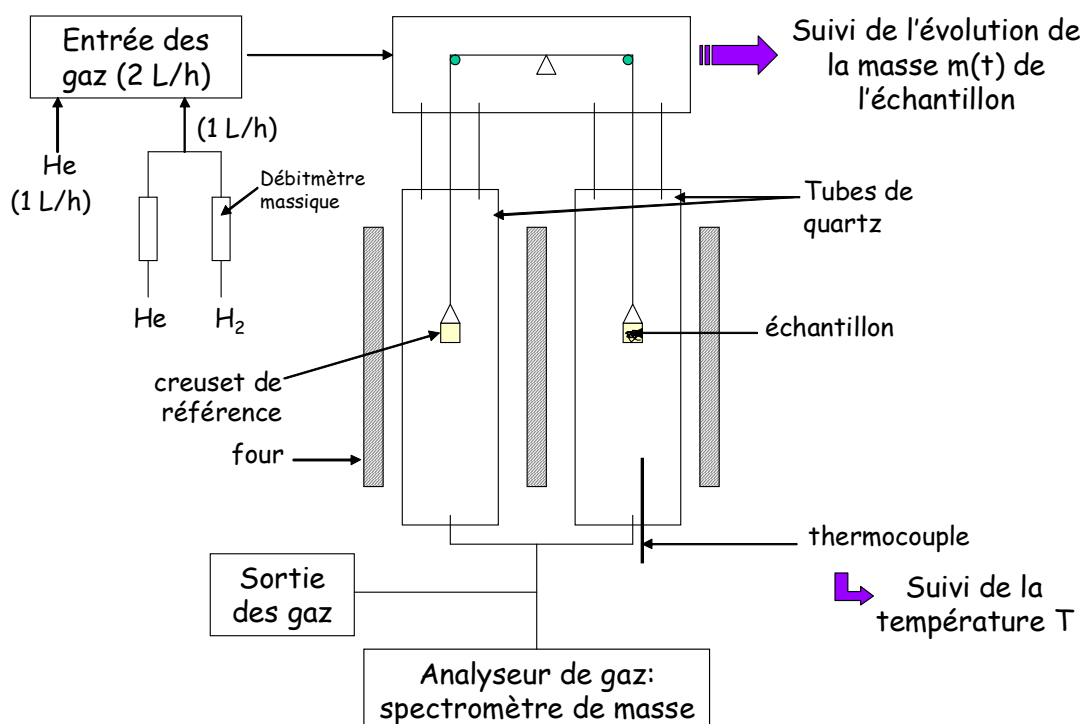


Figure E-1 : Dispositif expérimental de l'expérience de thermogravimétrie

Dans ces expériences, les paramètres pouvant varier sont la pression partielle d'hydrogène ainsi que la température de l'échantillon.

## I.2. Manipulations préliminaires

Dans l'hypothèse où le solide piège d'abord l'hydrogène et que par la suite la réaction chimique 3-6 se produit lentement, nous devrions observer une prise de masse due au piégeage de l'hydrogène. Étant donné la masse molaire de l'hydrogène et la stoechiométrie de la réaction, cette prise de masse sera faible, de l'ordre de 1 % massique, c'est pourquoi nous devons déterminer les conditions expérimentales optimales pour observer correctement le phénomène qui nous intéresse.

Tout d'abord, nous avons laissé 30 mg d'hydroxosulfure de cobalt (issu du lot 1) pendant deux semaines à l'intérieur de la balance sous un flux d'hydrogène à 4,25 % dans de l'hélium (soit 42,5 hPa d'hydrogène) à 20°C.

Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure E-2.

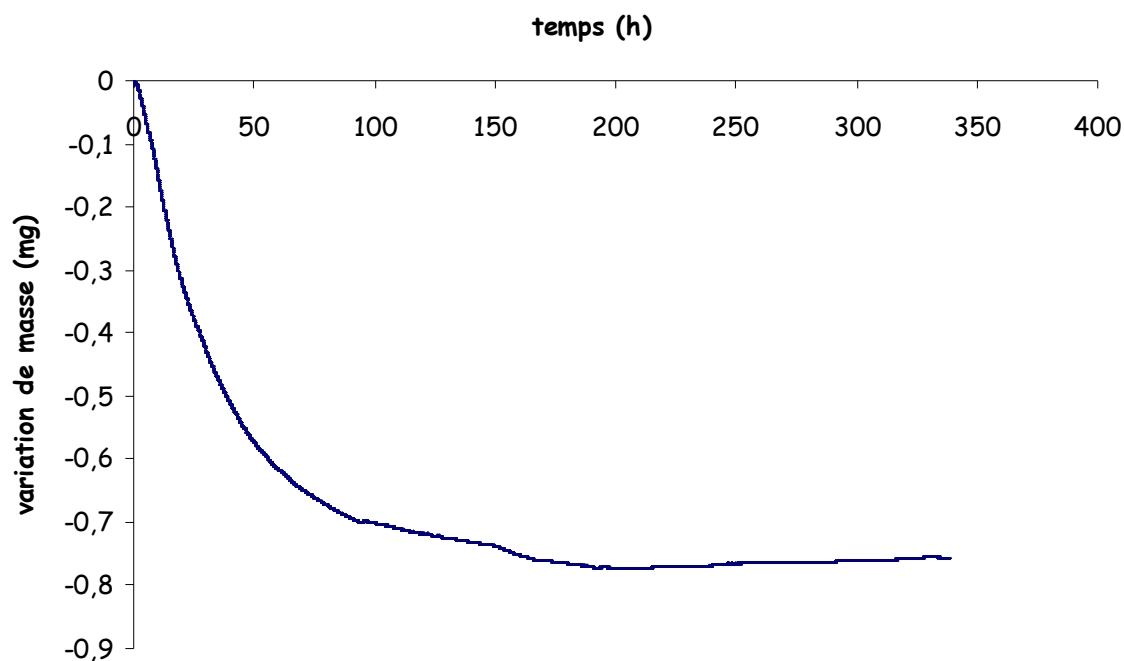


Figure E-2 : Thermogramme obtenu après 15 jours dans la balance sous hydrogène à 20°C (lot 1)

Pendant les sept premiers jours, une perte de masse est observée (environ 2,6%), puis la masse se stabilise.

D'après le thermogramme obtenu lors de la décomposition thermique de l'oxysulfure de cobalt sous flux d'hélium (*cf. chapitre 2*), nous avons montré que la première perte de masse était une perte d'eau (physisorbée).

La perte de masse observée dans l'expérience ci-dessus a été attribuée à une perte d'eau faiblement liée, le flux gazeux ( $\text{He}/\text{H}_2$ ) permettant de « sécher » le solide. Cette perte d'eau pouvant masquer l'éventuel piégeage d'hydrogène, dans les expériences suivantes, nous avons d'abord séché le solide sous hélium à différentes températures avant d'introduire dans la thermobalance le flux d'hydrogène.

Nous avons recherché la température optimale de séchage du solide afin de mesurer le piégeage d'hydrogène.

Le solide est chauffé à différentes températures (60, 80, 100 et 120°C) sous hélium avec un palier d'une heure à ces températures. Après une heure à 20°C sous hélium, le flux  $\text{He}/\text{H}_2$  à 4,25 % est introduit. La figure E-3 présente les variations de masse du solide en fonction du temps pour les différentes températures étudiées.



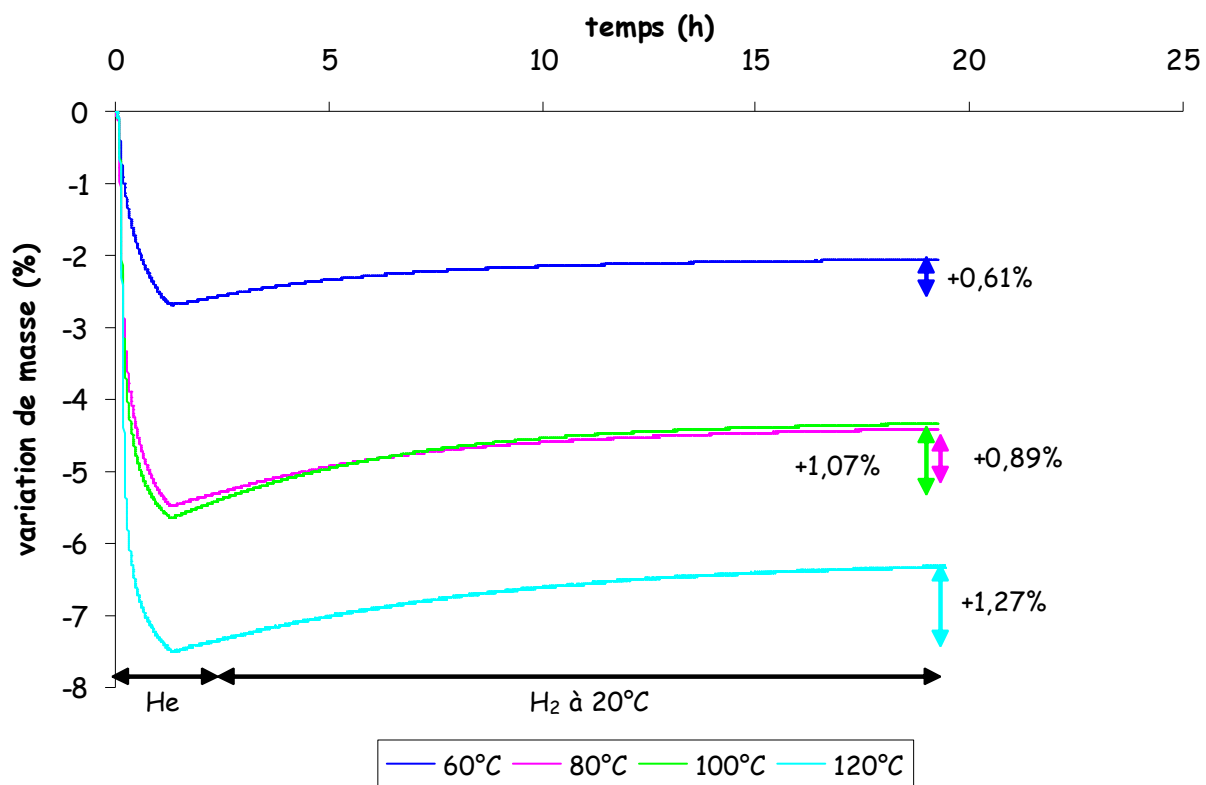


Figure E-3 : Superposition des courbes TG obtenues avec différentes températures de séchage sous hélium ; l'hydrogène est introduit à 20°C (lot 1)

Les pourcentages indiqués sur cette figure sont calculés par rapport à la masse obtenue après séchage (pourcentages de reprise de masse).

La perte de masse observée au cours des deux premières heures des expériences correspond à une perte d'eau. Plus la température de séchage augmente, plus la perte de masse d'eau augmente. En effet, à 60°C, il reste de l'eau faiblement liée et si on chauffe davantage le solide, son dégagement est favorisé. A 120°C le solide n'a pas perdu la totalité de son eau faiblement liée puisqu'on n'observe pas de stabilisation de la masse sous hélium.

Le solide a tendance à reprendre de la masse sous hydrogène lorsque la perte d'eau est maximale. Il faudra donc sécher au mieux le solide pour observer une reprise de masse significative.

La perte de masse de  $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$  n'étant pas terminée après une heure de séchage à 120°C sous hélium, une expérience a été réalisée à 130°C (température où la vitesse de perte de masse est maximale dans l'expérience de décomposition du solide initial) afin d'obtenir une masse stable avant l'introduction du balayage d'hydrogène dans la balance.

Dans un premier temps, le solide initial a été maintenu à 130°C sous hélium pendant 22 heures, puis une programmation en température a été effectuée jusqu'à 800°C. La figure E-4 et la figure E-5 indiquent les résultats obtenus.

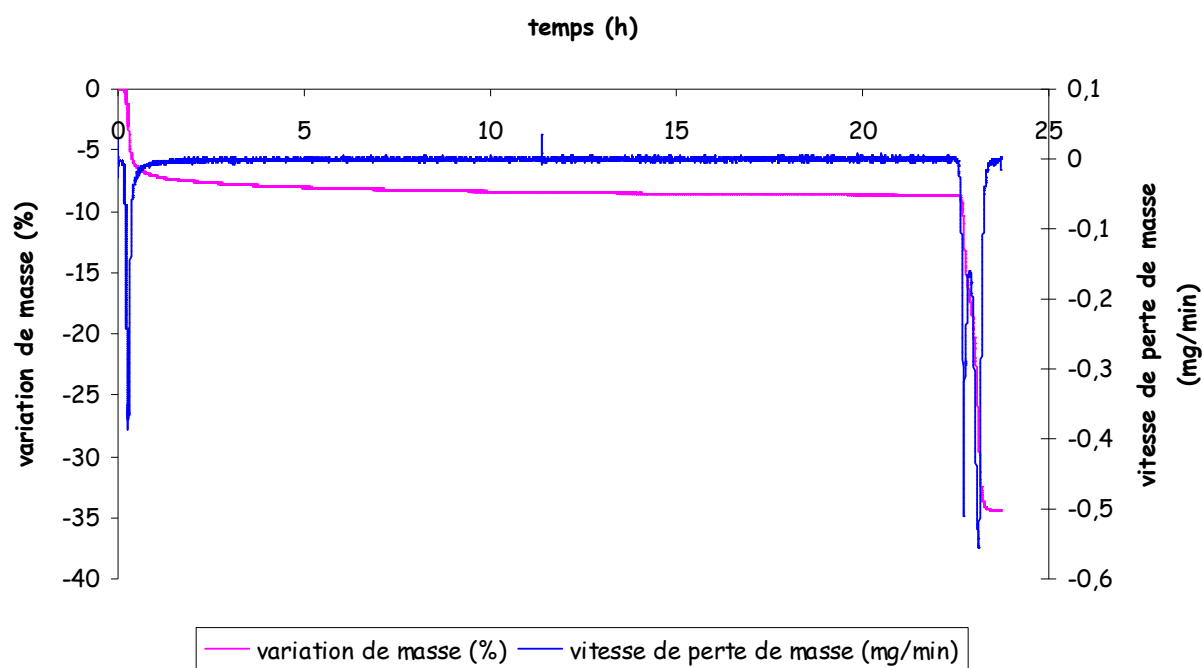


Figure E-4 : Décomposition du solide initial avec palier à 130°C (lot 1)

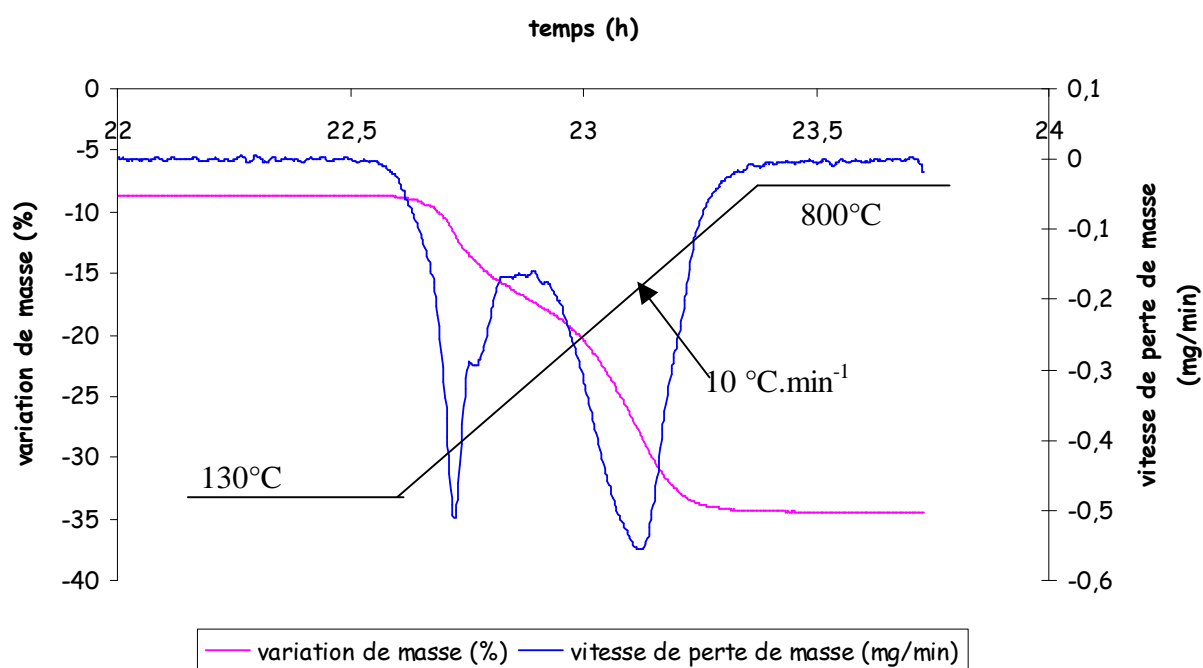


Figure E-5 : Zoom sur la fin de la décomposition (rampe de 10°C/min jusqu'à 800°C)

La perte de masse ayant lieu à 130°C correspond donc entièrement à la première perte d'eau. De plus, cette perte d'eau (8,8%) est quasiment identique à celle obtenue lors de la décomposition du solide initial (lot 1).

D'après cette analyse thermogravimétrique, un séchage à 130°C pendant 5 heures devrait suffire à éliminer la majeure partie de l'eau faiblement liée.

### I.3. Optimisation du séchage

Pour les expériences suivantes, nous avons séché le solide à 130°C pendant 5 heures puis la température est ramenée soit à 20°C soit à 50°C, toujours sous flux d'hélium. Après 2 heures sous hélium à 20 ou 50°C, le flux d'hydrogène à 42,5 mbar est introduit. Ces deux expériences sont superposées sur la figure E-6.

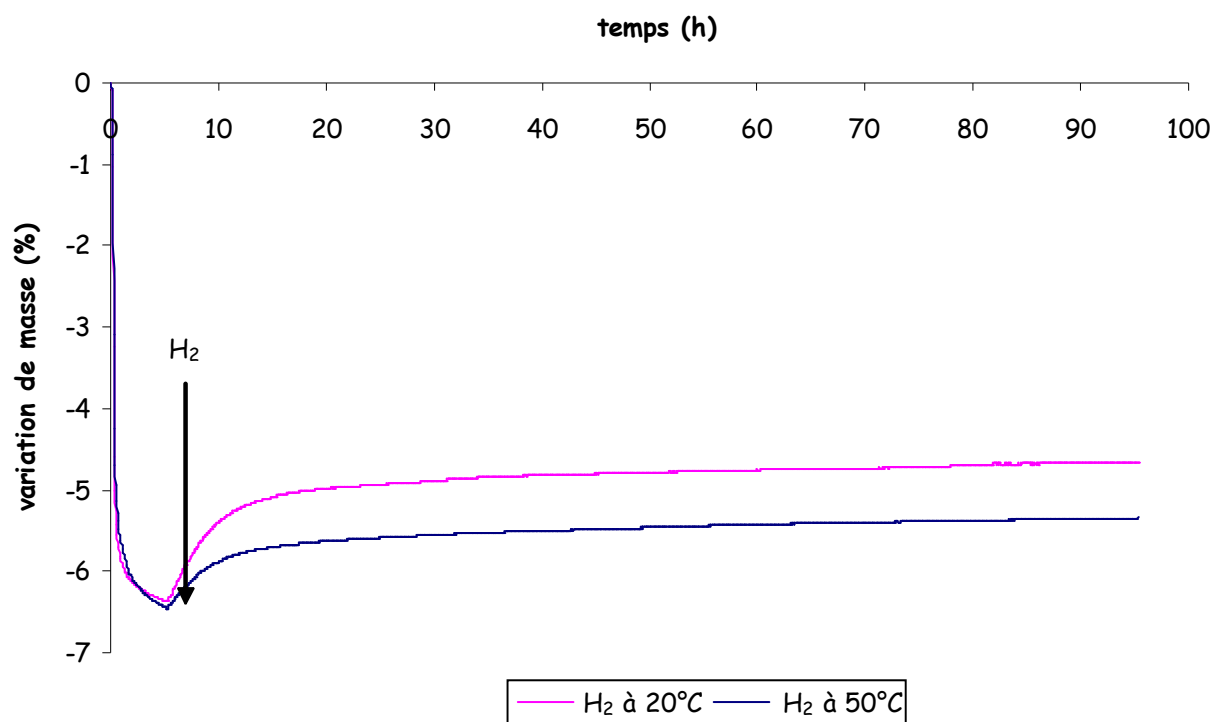


Figure E-6 : Superposition des expériences de stockage d'hydrogène à 20 et 50°C ( $m_0 = 54$  mg, lot 2)

Le séchage à 130 °C est reproductible, par contre la masse n'est pas du tout stabilisée lorsque l'hydrogène a été introduit. Ces expériences ne sont pas exploitables néanmoins elles nous ont permis de constater que :

- L'introduction d'hydrogène ne modifie pas significativement la vitesse de prise de masse : nous allons donc augmenter la teneur d'hydrogène à 50% dans l'hélium,
- après séchage, la masse ne semble pas se stabiliser, il faut augmenter le temps de séchage du solide.

La masse des échantillons a pu être stabilisée à 50°C, après séchage à 130°C pendant 12 heures, en augmentant fortement le débit d'hélium (de 2 L.h<sup>-1</sup> à 35 L.h<sup>-1</sup>) comme le montrent la figure E-7 et la figure E-8.

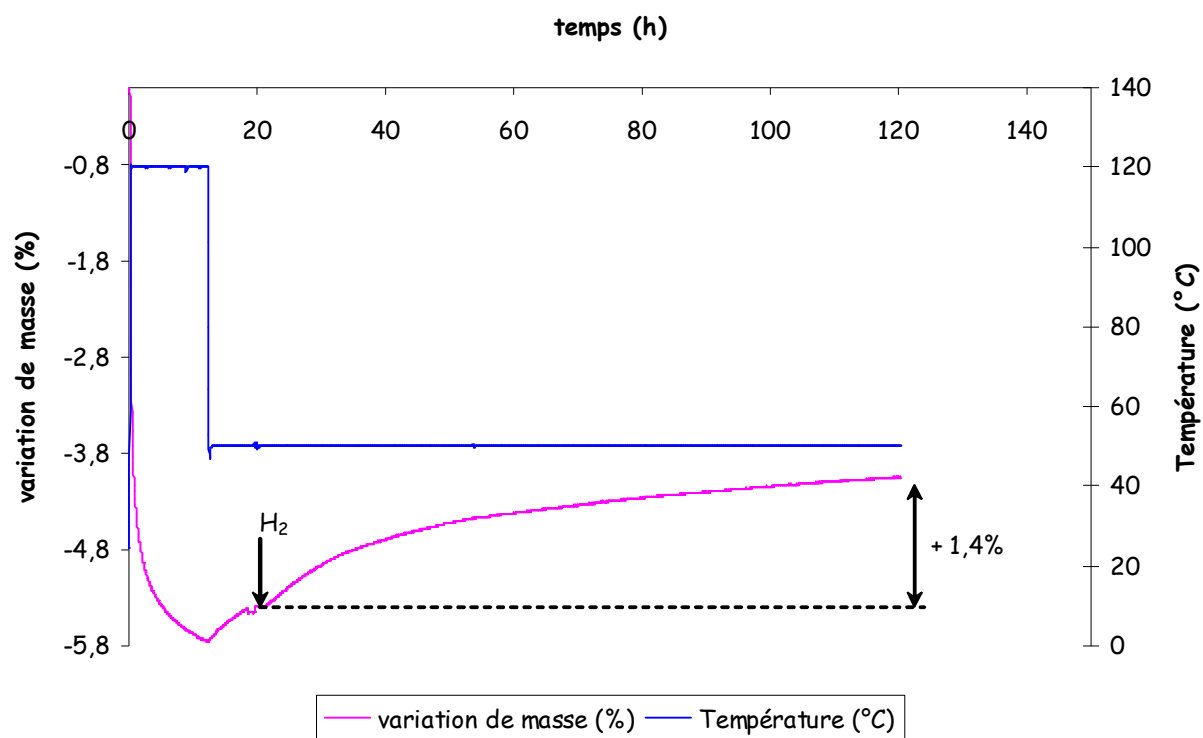
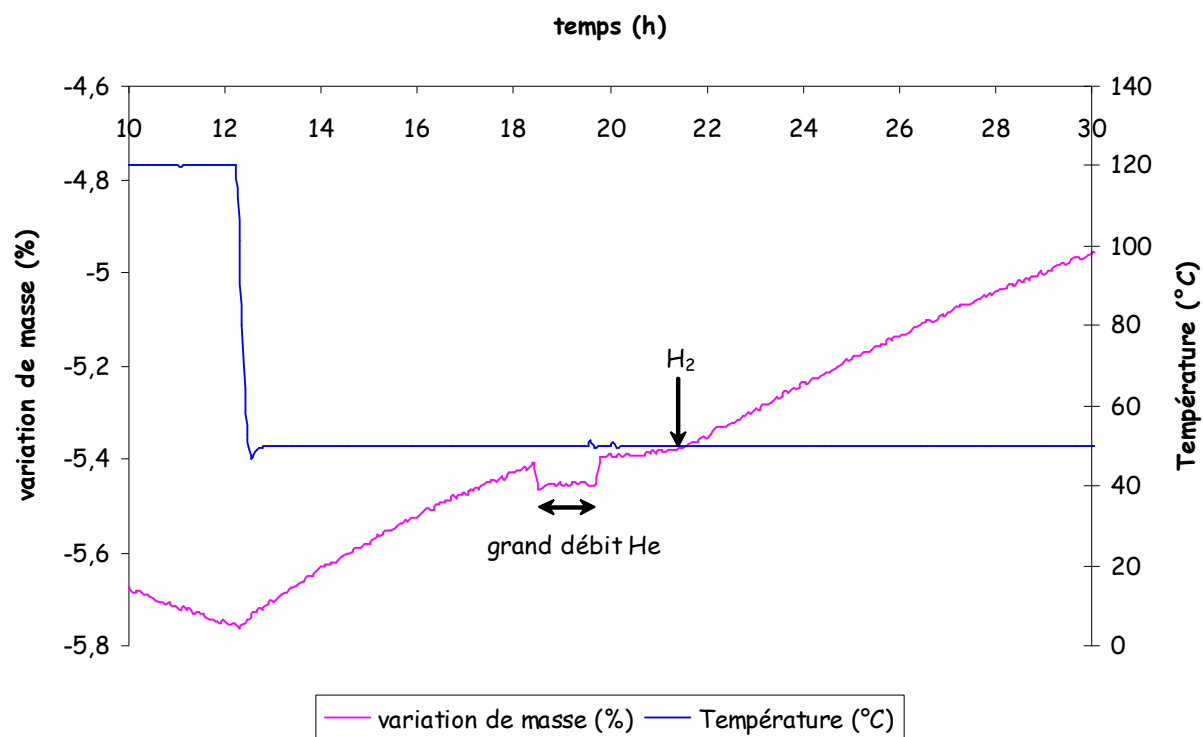
Figure E-7 : Expérience de stockage d'hydrogène à 50°C avec un flux d' $H_2$  à 50% dans He (lot 2)

Figure E-8 : Zoom de la figure E-7

L'hydrogène (à 50% dans l'hélium) a alors été introduit dans la balance : le pourcentage de reprise de masse vaut 1,4% après 100 heures à 50°C.

Récapitulatif des conditions de l'expérience présentée sur la figure E-9 :

- séchage à 130°C pendant 12 heures à grand débit d'hélium,
- retour à 50°C à grand débit d'hélium pendant 2 heures ( $35 \text{ L.h}^{-1}$ ),
- passage à 2 L/h d'hélium pendant 2 heures,
- introduction d'hydrogène à 50% dans l'hélium.

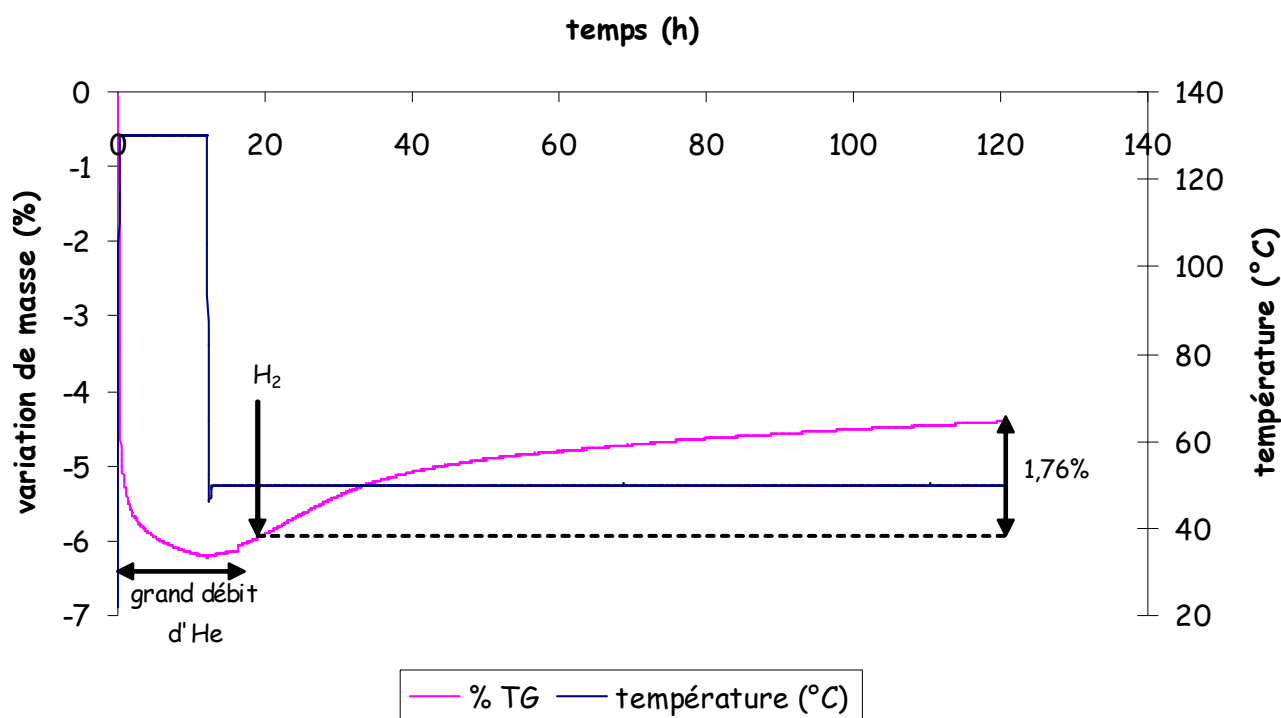


Figure E-9 : Séchage 130°C à grand débit, puis  $\text{H}_2$  à 50°C ( $m_0 = 108 \text{ mg}$ , lot 2)

Le pourcentage de reprise de masse dans cette expérience est de 1,76% après 100 heures à 50°C.

Le solide n'a pas encore atteint la saturation puisque la courbe de prise de masse ne présente pas de palier.

Nous avons optimisé le séchage du solide, cependant il est tout de même nécessaire d'effectuer une expérience de référence pendant laquelle le solide reste sous hélium. Dans toutes les expériences ultérieures, la prise de masse sous hydrogène a été soustraite à celle sous hélium afin de connaître la quantité précise d'hydrogène piégé par le solide.

La figure E-10 présente un exemple de courbe obtenue pour une teneur d'hydrogène de 50% dans l'hélium.

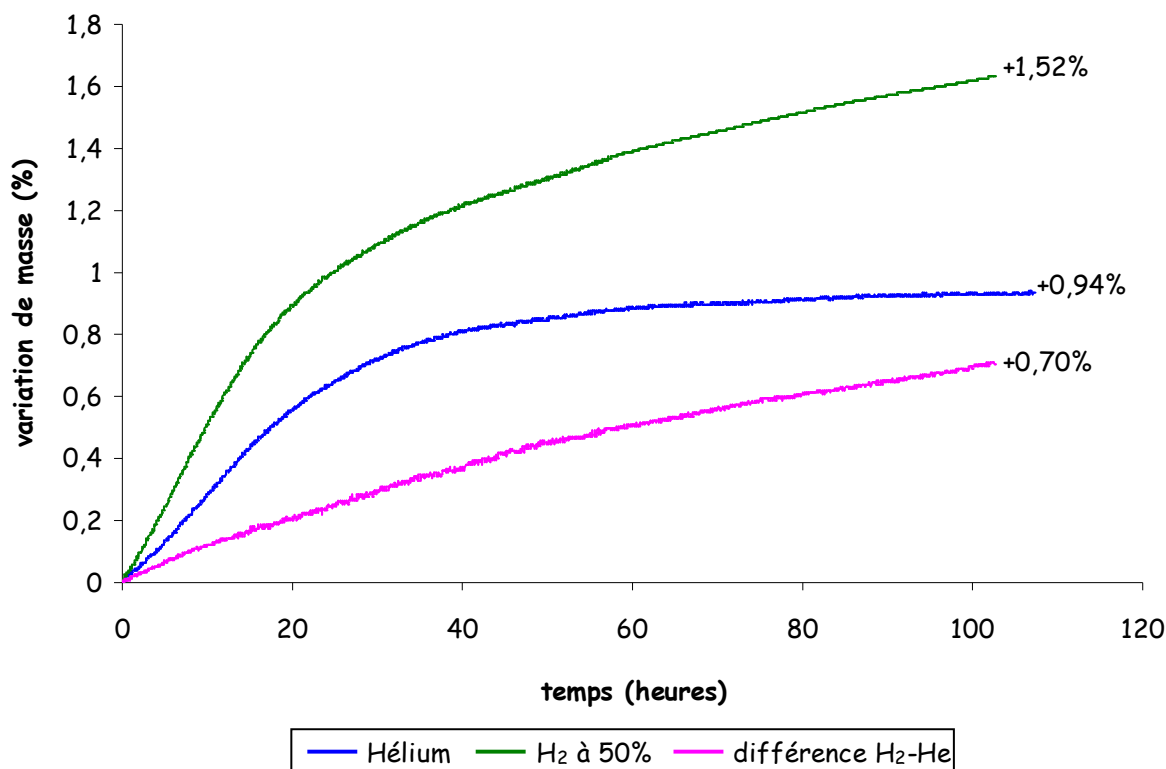


Figure E-10 : Exemple de courbe obtenue pour une teneur d'hydrogène de 50% dans l'hélium

## II. Manométrie

Les expériences de manométrie nous ont permis d'enregistrer sous atmosphère statique la variation de la pression d'hydrogène en fonction du temps à température ambiante.

La figure E-11 présente le dispositif expérimental que nous avons utilisé lors de nos expériences. La pastille d'hydroxosulfure de cobalt est placée à l'intérieur de la cellule. Après fermeture, la cellule est vidée par pompage primaire ( $10^{-3}$  hPa). L'hydrogène est ensuite introduit une première fois afin de purger la cellule. Puis, après un nouveau pompage primaire, l'hydrogène est introduit à la pression désirée. Nous disposons des cellules de manométrie de volume 17,8 ; 21 cm<sup>3</sup> et 52 cm<sup>3</sup>. La lecture de la pression se fait grâce à un capteur de pression piézoélectrique fixé de façon étanche sur l'un des piquages de la cellule. Nous pouvons alors suivre la variation de pression d'hydrogène en fonction du temps.

Afin de connaître la consommation d'hydrogène, nous supposons que la quantité d'hydrogène qui a disparu de la phase gazeuse a été fixée par le solide (cela suppose qu'aucun gaz n'est dégagé par le solide en cours d'expérience).

A la fin de l'expérience, nous prélevons le contenu de la cellule afin de l'analyser par spectrométrie de masse ; ainsi nous pourrions connaître les dégagements gazeux éventuels liés à l'interaction entre le solide et l'hydrogène.

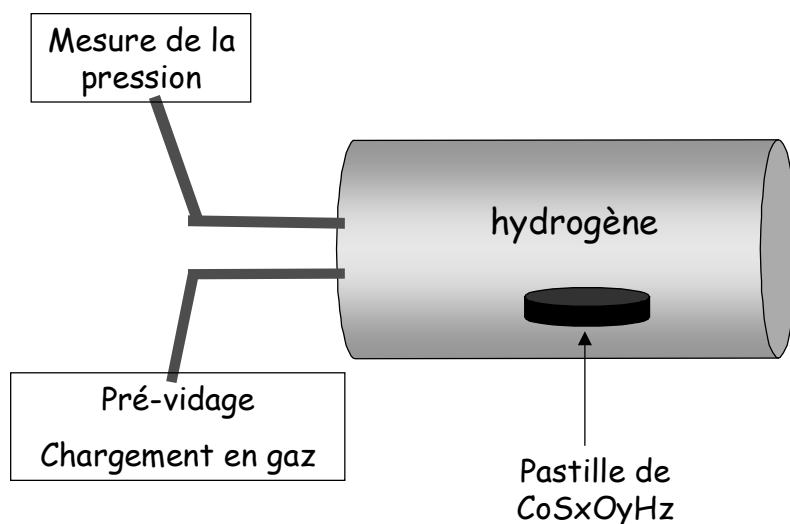


Figure E-11 : Dispositif expérimental de l'expérience de manométrie

Dans ces expériences, les paramètres pouvant varier sont la masse solide placée dans la cellule ainsi que la pression d'hydrogène.

La figure E-12 présente le type de courbe obtenue en manométrie.

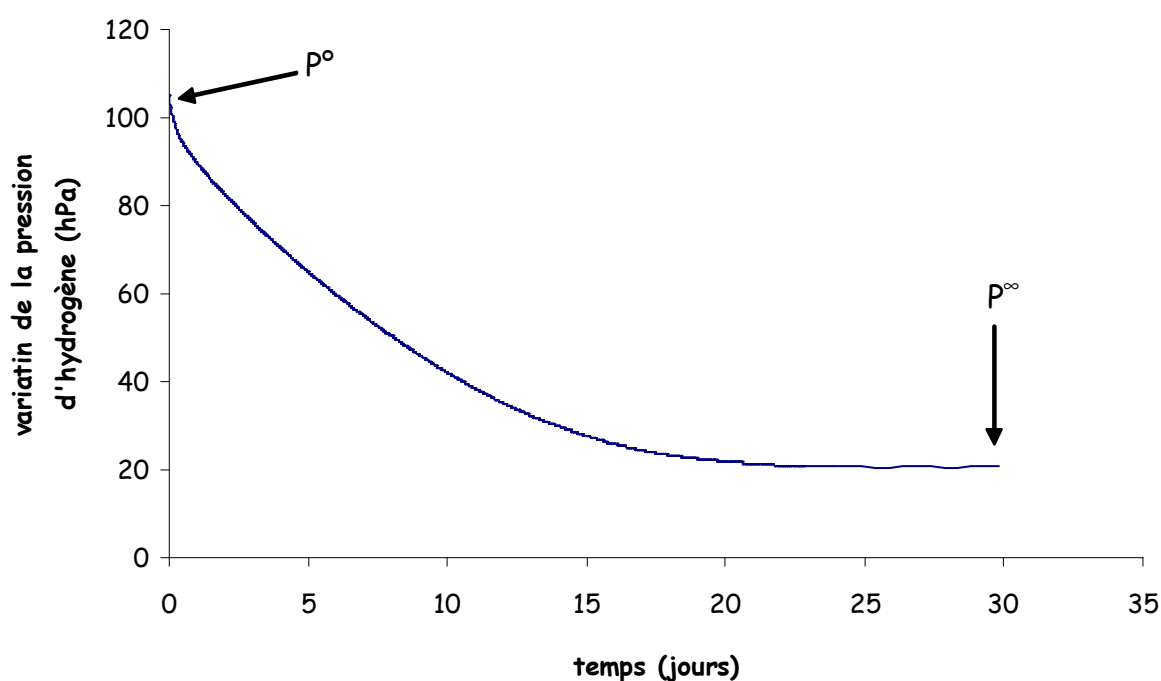


Figure E-12 : Courbe typique obtenue en manométrie

La quantité d'hydrogène fixé par le solide est déduite de  $P^\circ - P^\infty$  et est définie par le rapport :

$$\frac{n_{H_2}^{\infty}}{n_{solide}^{\circ}} = \frac{(P_{H_2}^{\circ} - P^{\infty}) * V_c * M_{solide}}{8,314 * T * m_{solide}^{\circ}} \quad (E-1)$$

avec :

$n_{H_2}^{\infty}$  : quantité d'hydrogène à l'équilibre (mol)

$n_{solide}^{\circ}$  : quantité initiale de solide (mol)

$P_{H_2}^{\circ}$  : pression initiale d'hydrogène (Pa)

$P^{\infty}$  : pression d'hydrogène à l'équilibre (Pa)

$V_c$  : volume de la cellule de manométrie (m<sup>3</sup>)

$M_{solide}$  : masse molaire du solide (g.mol<sup>-1</sup>), soit 108 g.mol<sup>-1</sup> dans le cas de CoSOH

$m_{solide}^{\circ}$  : masse de solide placé dans la cellule de manométrie (g)

$T$  : température (K).

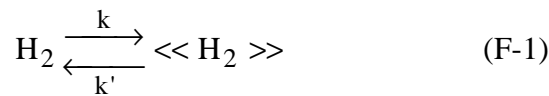




## Annexe F : Modélisations de la sorption d'hydrogène

### I. Modèle de dissolution d'hydrogène

Un modèle simple décrivant le phénomène de sorption d'hydrogène par le solide a été établi. Il ne fait intervenir aucune hypothèse de mécanisme réactionnel (adsorption, réaction, diffusion, ...) car il est basé sur une seule étape :



avec les constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  exprimées en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $K=k/k'$  (constante d'équilibre).  $\text{H}_2$  représente l'hydrogène en phase gazeuse et  $\ll \text{H}_2 \gg$  l'hydrogène en solution dans le solide.

Nous avons exprimé la vitesse de « dissolution » d'hydrogène dans le solide pour les deux types d'expériences utilisées c'est-à-dire la thermogravimétrie et la manométrie.

#### I.1. Thermogravimétrie

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = k[\text{H}_2] - k'[\ll \text{H}_2 \gg] \quad (\text{F-2})$$

où  $n_{\text{H}_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),  
 $[\text{H}_2]$  : concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  
 $[\ll \text{H}_2 \gg]$  : concentration d'hydrogène dissous dans le solide ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

De plus, nous pouvons exprimer les concentrations en hydrogène en phase gazeuse et dissous dans le solide par :

$$[\text{H}_2] = \frac{P}{RT} \quad \text{et} \quad [\ll \text{H}_2 \gg] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V_{\text{solide}}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{m_0} \rho \quad (\text{F-3})$$

avec,  $P$  : pression d'hydrogène (Pa)  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
 $T$  : température (K)  
 $n_{\text{H}_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole)  
 $V_{\text{solide}}$  : volume occupé par le solide ( $\text{m}^3$ )  
 $m_0$  : masse initiale d'oxysulfure de cobalt (g)

$\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{m}^3/\text{g}$ ).

En remplaçant les expressions (F-3) dans (F-2), on obtient :

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} + k' \frac{n_{\text{H}_2}}{m_0} \rho = k \frac{P}{RT} \quad (\text{F-4})$$

Or, on peut écrire :  $n_{\text{H}_2} = \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2}}$

avec,  $\Delta m$  : prise de masse (g)

$M_{\text{H}_2}$  : masse molaire de l'hydrogène moléculaire (g/mol).

D'où 
$$\frac{d\Delta m}{dt} + \frac{k' \rho}{m_0} \Delta m = k \frac{P M_{\text{H}_2}}{RT} \quad (\text{F-5})$$

On pose  $b = k' \frac{\rho}{m_0}$  et  $B = k \frac{P M_{\text{H}_2}}{RT}$  (F-6)

L'expression (F-6) s'écrit alors:

$$\frac{d\Delta m}{dt} + b\Delta m = B \quad (\text{F-7})$$

d'où, en intégrant l'expression (F-7):

$$\Delta m = \frac{B}{b} + C * \exp(-b * t) \quad (\text{F-8})$$

avec C : constante d'intégration.

Déterminons la constante d'intégration C :

à  $t = 0$   $\Delta m = 0 = \frac{B}{b} + C$  donc  $C = -\frac{B}{b}$

à  $t = \infty$   $\Delta m = \Delta m_{\infty} = \frac{B}{b}$

avec  $\Delta m_{\infty}$  : prise de masse finale (g)

Finalement :

$$\Delta m(t) = \Delta m_{\infty} (1 - \exp(-a * t)) \quad (F-9)$$

avec  $b = k' \frac{\rho}{m_0}$

$$\Delta m_{\infty} = \frac{k P m_0 M_{H_2}}{k' \rho R T}$$

## I.2. Manométrie

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = k[H_2] - k'[\ll H_2 \gg] \quad (F-2)$$

où  $n_{H_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),

$[H_2]$  concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),

$[\ll H_2 \gg]$  concentration d'hydrogène dissous dans le solide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

De plus, nous pouvons exprimer les concentrations en hydrogène en phase gazeuse et dissous dans le solide par :

$$[H_2] = \frac{P}{RT} \quad \text{et} \quad [\ll H_2 \gg] = \frac{n_{H_2}}{V_{\text{solide}}} = \frac{n_{H_2}}{m_0} \rho \quad (F-10)$$

avec,  $P$  : pression d'hydrogène au temps  $t$  (Pa)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$n_{H_2}$ : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole)

$V_{\text{solide}}$  : volume occupé par le solide ( $\text{m}^3$ )

$m_0$  : masse initiale d'oxysulfure de cobalt (g)

$\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{m}^3/\text{g}$ ).

La vitesse de la réaction peut donc s'écrire :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = - \frac{d(n_{H_2})_{\text{gaz}}}{dt} = - \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (F-11)$$

avec,  $(n_{H_2})_{\text{gaz}}$  : quantité d'hydrogène en phase gazeuse (mole)

$V$  : volume occupé par le gaz, c'est-à-dire le volume de la cellule ( $m^3$ ).

D'où, en intégrant l'expression (F-11) :

$$n_{H_2} = -\left(\frac{V}{RT}\right)[P - P_0] \quad (F-12)$$

avec  $P_0$  : pression initiale d'hydrogène (Pa).

En combinant les expressions (F-2), (F-10), (F-11) et (F-12), on aboutit à l'expression :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = k\left(\frac{P}{RT}\right) + k'\frac{\rho}{m_0}\frac{V}{RT}(P - P_0) = -\frac{V}{RT}\frac{dP}{dt} \quad (F-13)$$

Soit, en réorganisant l'expression (F-13) :

$$\frac{dP}{dt} + \left[\frac{k}{V} + k'\frac{\rho}{m_0}\right]P = k'\frac{\rho}{m_0}P_0 \quad (F-14)$$

On pose  $a = \frac{k}{V} + k'\frac{\rho}{m_0}$  et  $A = k'\frac{\rho}{m_0}P_0$  (F-15)

L'expression (F-14) s'écrit alors:

$$\frac{dP}{dt} + aP = A \quad (F-16)$$

d'où, en intégrant l'expression (F-16):

$$P = \frac{A}{a} + C * \exp(-a * t) \quad (F-17)$$

avec  $C$  : constante d'intégration.

Déterminons la constante d'intégration  $C$  :

à  $t = 0$   $P = P_0 = \frac{A}{a} + C$  donc  $C = -\frac{A}{a} + P_0$

$$\text{à } t = \infty \quad P = P_{\infty} = \frac{A}{a}$$

avec  $P_{\infty}$  : pression finale d'hydrogène (Pa)

Finalement :

$$P(t) = P_{\infty} + (P_0 - P_{\infty}) \exp(-b * t) \quad (\text{F-18})$$

$$\text{avec } a = \frac{k}{V} + k' \frac{\rho}{m_0}$$

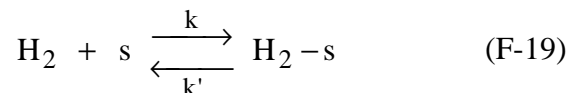
$$P_{\infty} = \frac{P_0}{1 + \frac{km_0}{k'\rho V}}$$

## II. Modèles d'adsorption

### II.1. Adsorption non dissociative

#### II.1.1. Proche de l'équilibre

Nous avons envisagé l'hypothèse d'une adsorption non dissociative proche de l'équilibre :



avec les constantes de vitesse  $k$  exprimées en  $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k'$  en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $K=k/k'$  (constante d'équilibre relative aux concentrations en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), les sites d'adsorption sont notés  $s$  et les molécules d'hydrogène adsorbées  $H_2-s$ .

Soit  $[s_0]$  la concentration totale de sites d'adsorption initialement. L'équation de conservation des sites s'écrit alors :  $[s] + [H_2-s] = [s_0]$  (F-201).

On recherche l'expression  $P=f(t)$  dans le cas de la manométrie. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = k[H_2][s] - k'[H_2 - s] \quad (\text{F-21})$$

où  $n_{H_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),

$[H_2]$  concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$[s]$  concentration en sites d'adsorption ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$[H_2-s]$  concentration d'hydrogène adsorbé à la surface du solide ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

De plus, 
$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -\frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (F-22)$$

avec  $P$  : pression d'hydrogène au temps  $t$  (Pa)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$V$  : volume occupé par le gaz, c'est-à-dire le volume de la cellule ( $\text{m}^3$ ).

Et 
$$n_{H_2} = -\left(\frac{V}{RT}\right)[P - P_0] \quad (F-23)$$

avec  $P_0$  : pression initiale d'hydrogène (Pa).

comme 
$$[H_2 - s] = \frac{n_{H_2}}{m_0} \rho \quad \text{et} \quad [H_2] = \frac{P}{RT} \quad (F-24)$$

avec,  $m_0$  : masse initiale d'oxysulfure de cobalt (g)

$\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{m}^3/\text{g}$ ).

En remplaçant les expressions (F-20), (F-22), (F-23) et (F-24) dans l'équation (F-21), on aboutit à :

$$-\frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} = k \frac{P}{RT} s_0 + k \frac{P}{RT} \frac{V\rho}{RTm_0} (P - P_0) + k' \frac{V\rho}{RTm_0} (P - P_0) \quad (F-25)$$

Soit encore 
$$\frac{dP}{dt} = aP^2 + bP + c \quad (F-26)$$

si on pose  $a = -\frac{k}{RT} \frac{\rho}{m_0}$ ,  $b = \frac{k}{RT} \frac{\rho}{m_0} P_0 - \frac{k}{V} s_0 - k' \frac{\rho}{m_0}$  et  $c = k' \frac{\rho}{m_0}$ .

Pour résoudre l'équation (F-25), on utilise la méthode de Ricatti :

Il existe une solution particulière, notée  $y_1$  positive, donc  $ay_1^2 + by_1 + c = 0$

D'où  $y_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} > 0$  où  $\Delta = b^2 - 4ac$ .

Si on pose  $y = y_1 + z$  alors  $z' = az^2 + (2ay_1 + b)z$

Et on aboutit à 
$$\frac{z'}{z^2} + \sqrt{\Delta} \frac{1}{z} = a \quad (F-27)$$

Si on pose  $u = \frac{1}{z}$

Alors, on a 
$$-u' + \sqrt{\Delta} u = a \quad (F-28)$$

La résolution de l'équation (F-28) conduit à :

$$u = \frac{a}{\sqrt{\Delta}} + C_1 \exp(\sqrt{\Delta} * t) = \frac{1}{z} \quad (F-29)$$

avec  $C_1$  : constante d'intégration.

$$\text{Donc } z = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{\Delta}} + C_1 \exp(\sqrt{\Delta} * t)} = y - y_1 \quad (F-30)$$

Finalement :

$$P(t) = y = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{\Delta}} + C_1 \exp(\sqrt{\Delta} * t)} + \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \quad (F-31)$$

Déterminons la constante d'intégration  $C_1$  :

$$\text{à } t = 0 \quad P = P_0 = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{\Delta}} + C_1} + \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$\text{à } t = \infty \quad P = P_\infty = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$\text{donc } C_1 = \frac{1}{P_0 - P_\infty} - \frac{a}{\sqrt{\Delta}}$$

avec  $P_\infty$  : pression finale d'hydrogène (Pa)

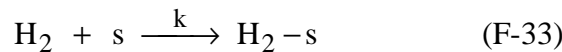
Finalement :

$$P(t) = P_\infty + \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{\Delta}} + \left( \frac{1}{P_0 - P_\infty} - \frac{a}{\sqrt{\Delta}} \right) \exp(\sqrt{\Delta} * t)} \quad (F-32)$$

Cette expression a été confrontée aux courbes expérimentales dans le *chapitre 3 partie B*.

### II.1.2. Loin de l'équilibre

Etant donnée la formation de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , on peut supposer que l'adsorption d'hydrogène est un processus non renversable, et négliger alors la vitesse de la réaction inverse (de constante  $k'$ ) selon :



avec la constante de vitesse  $k$  exprimée en  $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , les sites d'adsorption sont notés  $s$  et les molécules d'hydrogène adsorbées  $\text{H}_2-s$ .



La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = k[H_2][s] \quad (F-34)$$

où  $n_{H_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),

$[H_2]$  concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),

$[s]$  concentration en sites d'adsorption ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),

$[H_2-s]$  concentration d'hydrogène adsorbé à la surface du solide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

En remplaçant les expressions (F-20), (F-22), (F-23) et (F-24) dans l'équation (F-34), on aboutit à :

$$-\frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} = k \frac{P}{RT} s_0 + k \frac{P}{RT} \frac{V\rho}{RTm_0} (P - P_0) \quad (F-35)$$

Soit encore 
$$\frac{dP}{dt} = aP^2 + bP \quad (F-36)$$

si on pose  $a = -\frac{k}{RT} \frac{\rho}{m_0}$  et  $b = \frac{k}{RT} \frac{\rho}{m_0} P_0 - \frac{k}{V} s_0$ .

Pour résoudre l'équation (F-36), on utilise la méthode de Ricatti, précédemment développée.

Finalement :

$$P(t) = y = \frac{1}{\frac{a}{b} + C_1 \exp(b * t)} - \frac{b}{a} \quad (F-37)$$

avec  $C_1$  : constante d'intégration.

Déterminons la constante d'intégration  $C_1$  :

à  $t = 0$  
$$P = P_0 = \frac{1}{\frac{a}{b} + C_1} - \frac{b}{a}$$

à  $t = \infty$  
$$P = P_\infty = -\frac{b}{a}$$

donc 
$$C_1 = \frac{1}{P_0 - P_\infty} + \frac{1}{P_\infty}$$

avec  $P_\infty$  : pression finale d'hydrogène (Pa)

Finalement :

$$P(t) = P_{\infty} + \frac{1}{-\frac{1}{P_{\infty}} + \left( \frac{1}{P_0 - P_{\infty}} + \frac{1}{P_{\infty}} \right) \exp(b * t)} \quad (F-38)$$

Nous avons ensuite ajusté les courbes cinétiques obtenues en manométrie présentées dans le paragraphe III.2. à l'aide de l'expression mathématique ci-dessus. Les ajustements nous permettent d'accéder aux valeurs de  $P_{\infty}$  et  $e$ . Ainsi, nous pouvons déterminer les valeurs de la constante de vitesse  $k$  et la concentration initiale en sites d'adsorption  $[s_0]$ . Nous avons étudié l'influence de la quantité initiale d'hydrogène  $Q$ . Si les valeurs de  $k$  et  $[s_0]$  sont constantes, nous pourrions alors valider ce modèle.

Les ajustements sont représentés sur la figure F-1 et les résultats des ajustements sont indiqués dans le tableau F-1.

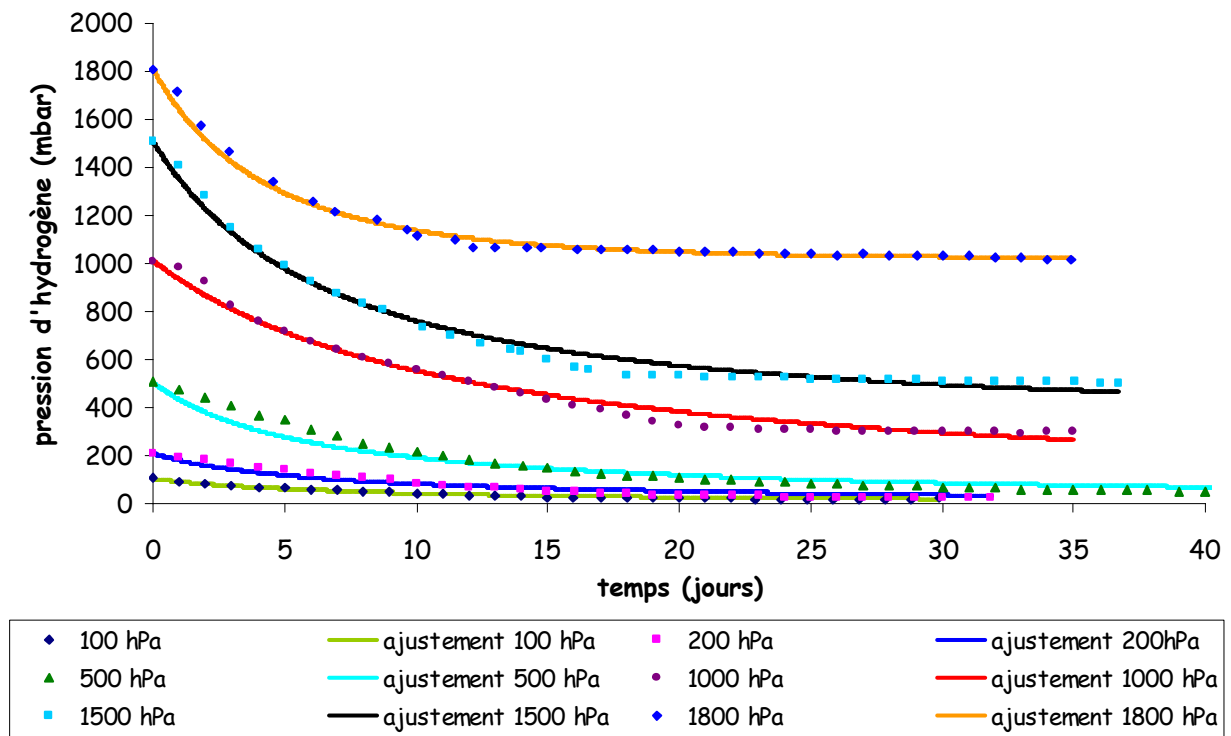


Figure F-1 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle d'adsorption non dissociative (F-38) lorsque la réaction est loin de l'équilibre

L'expression mathématique (F-38) permet de bien décrire les courbes expérimentales.

Les valeurs de la constante de vitesse  $k$  et la concentration initiale en sites d'adsorption  $[s_0]$  varient en sens inverse pour des quantités initiales d'hydrogène inférieures à 1 mol/mol, c'est-à-dire quand le solide n'a pas atteint sa capacité maximale de stockage d'hydrogène. Au-dessus de 1 mol/mol, les valeurs de  $k$  et  $s_0$  sont à peu près constantes mais très dispersées.

Ce modèle ne permet donc pas d'expliquer le phénomène d'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt.

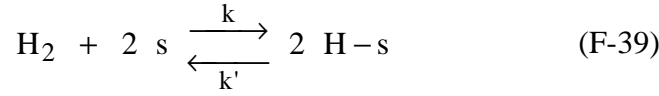
lot	Q (mol/mol)	k ( $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$[s_0]$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
6	0,06	$1,7 \cdot 10^{-12}$	21
8	0,06	$1,8 \cdot 10^{-12}$	21
6	0,12	$8,7 \cdot 10^{-13}$	43
9	0,15	$7,0 \cdot 10^{-13}$	54
6	0,30	$3,9 \cdot 10^{-13}$	103
8	0,62	$1,3 \cdot 10^{-13}$	207
8	0,61	$9,8 \cdot 10^{-14}$	209
9	0,73	$8,9 \cdot 10^{-14}$	145
8	0,93	$1,2 \cdot 10^{-13}$	242
8	1,06	$1,7 \cdot 10^{-13}$	162
9	1,48	$9,5 \cdot 10^{-14}$	152
3	1,75	$2,0 \cdot 10^{-13}$	165
9	2,09	$8,3 \cdot 10^{-14}$	152
3	2,83	$6,7 \cdot 10^{-14}$	157
8	3,06	$8,8 \cdot 10^{-14}$	217
4	5,55	$2,5 \cdot 10^{-14}$	302
3	5,89	$6,1 \cdot 10^{-14}$	254
6	6,42	$1,0 \cdot 10^{-13}$	120
3	6,65	$5,0 \cdot 10^{-14}$	133
4	7,02	$1,4 \cdot 10^{-14}$	327
6	7,09	$3,5 \cdot 10^{-14}$	189
5	7,61	$3,9 \cdot 10^{-14}$	285

Tableau F-1 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption non dissociative lorsque la réaction est loin de l'équilibre

## II.2. Adsorption dissociative

### II.2.1. Proche de l'équilibre

Nous avons envisagé l'hypothèse d'une adsorption dissociative proche de l'équilibre :



avec les constantes de vitesse  $k$  exprimées en  $\text{m}^9.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et  $k'$  en  $\text{m}^6.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $K=k/k'$  (constante d'équilibre relative aux concentrations en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ), les sites d'adsorption sont notés  $s$  et les molécules d'hydrogène adsorbées  $\text{H-s}$ .

Soit  $[s_0]$  la concentration totale de sites d'adsorption initialement. L'équation de conservation des sites s'écrit alors :  $[s] + [\text{H-s}] = [s_0]$  (F-40).

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = k[\text{H}_2][s]^2 - k'[\text{H-s}]^2 \quad (\text{F-41})$$

où  $n_{\text{H}_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),  
 $[\text{H}_2]$  : concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  
 $[s]$  : concentration en sites d'adsorption ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  
 $[\text{H-s}]$  : concentration d'hydrogène adsorbé à la surface du solide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

De plus, 
$$\frac{dn_{\text{H}}}{dt} = -\frac{V}{2RT} \frac{dP}{dt} \quad (\text{F-42})$$

avec  $P$  : pression d'hydrogène au temps  $t$  (Pa)  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $T$  : température (K)  
 $V$  : volume occupé par le gaz, c'est-à-dire le volume de la cellule ( $\text{m}^3$ ).

et 
$$n_{\text{H}} = -\left(\frac{V}{2RT}\right)[P - P_0] \quad (\text{F-43})$$

avec  $P_0$  : pression initiale d'hydrogène (Pa).

comme 
$$[\text{H-s}] = \frac{n_{\text{H}}}{m_0} \rho \quad \text{et} \quad [\text{H}_2] = \frac{P}{RT} \quad (\text{F-44})$$

avec,  $m_0$  : masse initiale d'oxysulfure de cobalt (g)  
 $\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{m}^3/\text{g}$ ).

En remplaçant les expressions (F-40), (F-42), (F-43) et (F-44) dans l'équation (F-41), on aboutit à :

$$-\frac{V}{2RT} \frac{dP}{dt} = k \frac{P}{RT} \left( s_0 + \frac{V\rho}{2RTm_0} (P - P_0) \right)^2 - k' \left( -\frac{V\rho}{2RTm_0} (P - P_0) \right)^2 \quad (F-45)$$

Soit encore  $\frac{dP}{dt} = aP^3 + bP^2 + cP + d \quad (F-46)$

si on pose  $a = -\frac{kV\rho^2}{(RTm_0)^2}$ ,

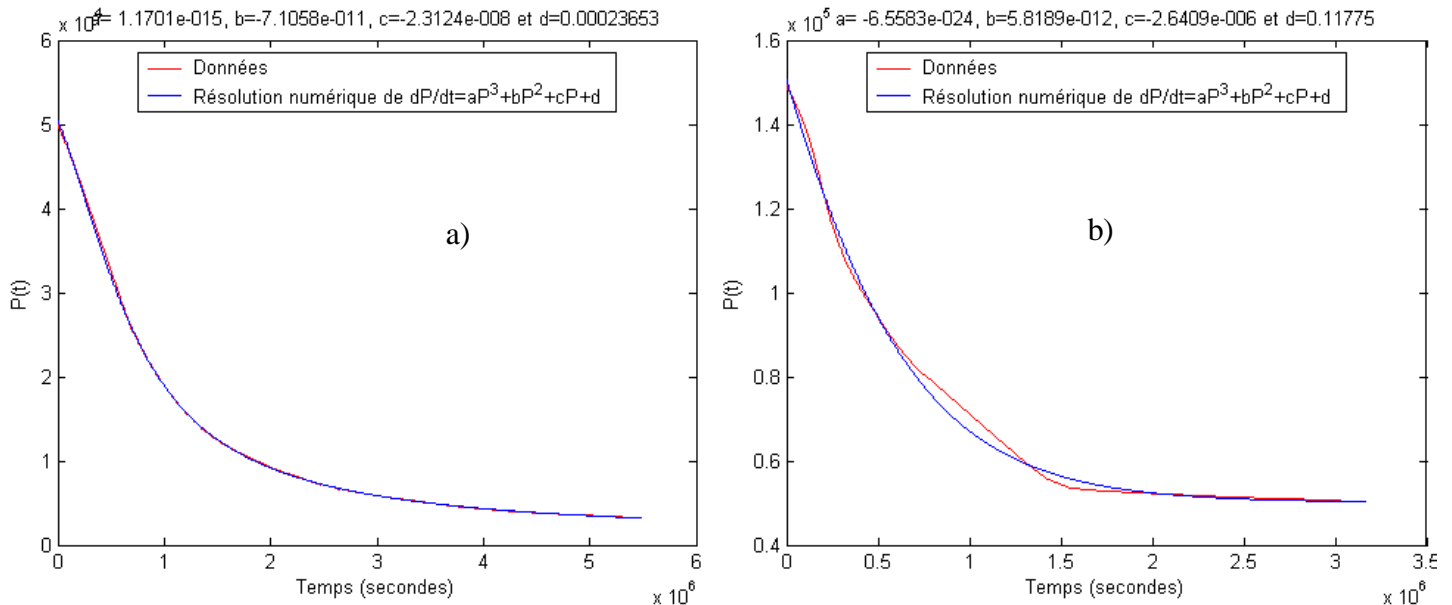
$$b = -\frac{2ks_0\rho}{RTm_0} + \frac{2kV\rho^2P_0}{(RTm_0)^2} + \frac{k'V\rho^2}{2RTm_0^2},$$

$$c = -\frac{2ks_0^2}{V} + \frac{2k\rho P_0}{RTm_0} - \frac{kV\rho^2P_0^2}{(RTm_0)^2} - \frac{k'V\rho^2P_0}{RTm_0^2}$$

et  $d = \frac{k'V\rho^2P_0^2}{2RTm_0^2}.$

Cette équation différentielle a été résolue numériquement à l'aide du logiciel MatLab.

La figure F-2 présente des exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de 500 et 1500 hPa.



**Figure F-2 : Exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de a) 500 et b) 1500 hPa**

L'ajustement numérique obtenu grâce à MatLab permet de bien représenter les courbes cinétiques. Le logiciel détermine directement les valeurs des paramètres d'ajustement m, n, o et q. Ainsi, nous

pouvons déterminer les valeurs des constantes de vitesse  $k$  et  $k'$  et la concentration initiale en sites d'adsorption  $[s_0]$ . Nous avons étudié l'influence de la quantité initiale d'hydrogène  $Q$ . Si les valeurs de  $k$ ,  $k'$  et  $[s_0]$  sont constantes, nous pourrions alors valider ce modèle.

Les résultats des ajustements sont indiqués dans le tableau F-2.

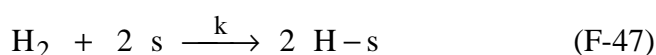
lot	Q (mol/mol)	k ( $\text{m}^9 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	k' ( $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$K=k/k'$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$[s_0]$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
6	0,06	$9,6 \cdot 10^{-17}$	$8,7 \cdot 10^{-17}$	1,10	$1,3 \cdot 10^{18}$
8	0,06	$-1,3 \cdot 10^{-19}$	$8,0 \cdot 10^{-17}$	0,00	$-7,9 \cdot 10^{20}$
6	0,12	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$6,1 \cdot 10^{-18}$	0,35	$6,6 \cdot 10^{19}$
6	0,30	$-6,4 \cdot 10^{-19}$	$4,1 \cdot 10^{-20}$	-15,63	$-5,1 \cdot 10^{19}$
8	0,62	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$7,5 \cdot 10^{-19}$	0,43	$1,9 \cdot 10^{21}$
8	0,61	$9,1 \cdot 10^{-21}$	$1,7 \cdot 10^{-18}$	0,01	$2,5 \cdot 10^{24}$
9	0,73	$4,5 \cdot 10^{-20}$	$7,8 \cdot 10^{-19}$	0,06	$5,0 \cdot 10^{23}$
8	0,93	$3,3 \cdot 10^{-27}$	$2,1 \cdot 10^{-18}$	0,00	$4,2 \cdot 10^{31}$
9	1,48	$-2,4 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-20}$	-74,12	$-4,1 \cdot 10^{20}$
3	1,75	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	1,02	$2,1 \cdot 10^{23}$
3	2,83	$2,1 \cdot 10^{-20}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$	0,93	$3,7 \cdot 10^{23}$
8	3,06	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	2,45	$1,5 \cdot 10^{23}$
4	5,55	$3,8 \cdot 10^{-21}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	0,28	$2,4 \cdot 10^{24}$
3	5,89	$5,7 \cdot 10^{-21}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	0,91	$8,1 \cdot 10^{23}$
6	6,42	$6,4 \cdot 10^{-21}$	$4,0 \cdot 10^{-21}$	1,60	$4,9 \cdot 10^{23}$
3	6,65	$4,1 \cdot 10^{-21}$	$2,6 \cdot 10^{-21}$	1,56	$5,1 \cdot 10^{23}$
4	7,02	$1,8 \cdot 10^{-21}$	$6,3 \cdot 10^{-21}$	0,29	$3,0 \cdot 10^{24}$
6	7,09	$2,3 \cdot 10^{-21}$	$6,0 \cdot 10^{-21}$	0,38	$2,3 \cdot 10^{24}$
5	7,61	$2,9 \cdot 10^{-21}$	$3,3 \cdot 10^{-21}$	0,86	$1,1 \cdot 10^{24}$

Tableau F-2 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption dissociative

Les valeurs déterminées pour les constantes de vitesse  $k$  et  $k'$ , la constante d'équilibre  $K$  et la concentration initiale en sites d'adsorption  $s_0$  sont très variables. Certaines valeurs sont même négatives, ce qui n'a aucun sens. Nous avons donc exclu également le modèle d'adsorption dissociative lorsque le processus est proche de l'équilibre.

## II.2.2. Loin de l'équilibre

Nous avons envisagé l'hypothèse d'une adsorption dissociative loin de l'équilibre :



avec la constante de vitesse  $k$  exprimée en  $\text{m}^9 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , les sites d'adsorption sont notés  $s$  et les molécules d'hydrogène adsorbées  $\text{H-s}$ .

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = k[H_2][s]^2 \quad (F-48)$$

où  $n_{H_2}$  : quantité d'hydrogène fixé par le solide (mole),  
 $[H_2]$  concentration d'hydrogène en phase gazeuse ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  
 $[s]$  concentration en sites d'adsorption ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  
 $[H-s]$  concentration d'hydrogène adsorbé à la surface du solide ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

En remplaçant les expressions (F-40), (F-42), (F-43) et (F-44) dans l'équation (F-48), on aboutit à :

$$-\frac{V}{2RT} \frac{dP}{dt} = k \frac{P}{RT} \left( s_0 + \frac{V\rho}{2RTm_0} (P - P_0) \right)^2 \quad (F-49)$$

Soit encore 
$$\frac{dP}{dt} = aP^3 + bP^2 + cP \quad (F-50)$$

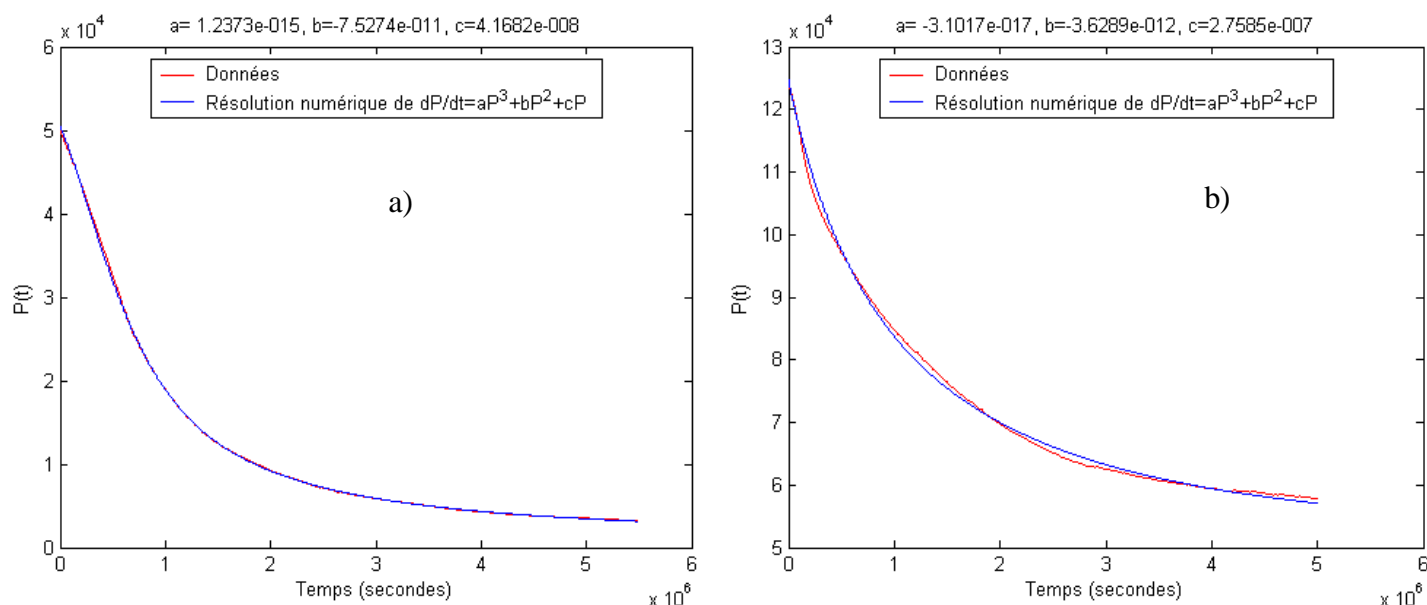
si on pose 
$$a = -\frac{kV\rho^2}{(RTm_0)^2},$$

$$b = -\frac{2ks_0\rho}{RTm_0} + \frac{2kV\rho^2P_0}{(RTm_0)^2},$$

et 
$$c = -\frac{2ks_0^2}{V} + \frac{2k\rho P_0}{RTm_0} - \frac{kV\rho^2P_0^2}{(RTm_0)^2}.$$

Cette équation différentielle a été résolue numériquement à l'aide du logiciel MatLab.

La figure F-3 présente des exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de 500 et 1200 hPa.



**Figure F-3 : Exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de a) 500 et b) 1200 hPa lorsque la réaction est loin de l'équilibre**

L'ajustement numérique obtenu grâce à MatLab permet de bien représenter les courbes cinétiques. Le logiciel détermine directement les valeurs des paramètres d'ajustement  $u$ ,  $v$  et  $w$ . Ainsi, nous pouvons déterminer les valeurs de la constante de vitesse  $k$  et la concentration initiale en sites d'adsorption  $[s_0]$ . Nous avons étudié l'influence de la quantité initiale d'hydrogène  $Q$ . Si les valeurs de  $k$  et  $[s_0]$  sont constantes, nous pourrions alors valider ce modèle.

Les résultats des ajustements sont indiqués dans le tableau F-3.



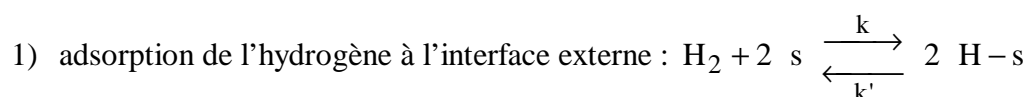
lot	Q (mol/mol)	k (m <sup>9</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	[s <sub>0</sub> ] (mol.m <sup>-3</sup> )
3	6,65	4,2 10 <sup>-21</sup>	75199
3	1,75	1,4 10 <sup>-19</sup>	17916
3	5,89	5,8 10 <sup>-21</sup>	81510
3	2,83	4,8 10 <sup>-21</sup>	87534
4	5,55	4,0 10 <sup>-21</sup>	54119
4	7,02	5,0 10 <sup>-21</sup>	33821
5	7,61	2,9 10 <sup>-21</sup>	90268
6	6,42	6,4 10 <sup>-21</sup>	103057
6	7,09	2,3 10 <sup>-21</sup>	95650
6	0,12	-3,2 10 <sup>-18</sup>	1847
6	0,30	-6,8 10 <sup>-19</sup>	3943
8	3,06	-3,7 10 <sup>-20</sup>	479
8	0,06	9,5 10 <sup>-20</sup>	-21679
9	0,73	1,7 10 <sup>-20</sup>	35790
9	1,48	3,7 10 <sup>-20</sup>	22775

Tableau F-3 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption dissociative lorsque la réaction est loin de l'équilibre

Comme précédemment, les valeurs déterminées pour la constante de vitesse k et la concentration initiale en sites d'adsorption s<sub>0</sub> sont très variables. Certaines valeurs sont mêmes négatives, ce qui n'a aucun sens. Nous avons donc exclu également le modèle d'adsorption dissociative lorsque le processus est loin de l'équilibre.

### II.3. Adsorption+diffusion

Les hypothèses d'adsorption ne permettant pas de décrire le phénomène d'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt, nous avons envisagé un mécanisme en deux étapes : adsorption de l'hydrogène puis sa diffusion :



2) diffusion de l'hydrogène adsorbé : H-s

La constante d'équilibre de l'étape 1 est notée K, les constantes de vitesse k et k' pour les réactions directes et inverses respectivement.

Nous avons appliqué ce modèle aux expériences de thermogravimétrie. En effet, pour exprimer la vitesse de cette transformation, il est plus simple de se placer dans des conditions isobares.

Nous allons considérer que l'étape limitante est la diffusion de l'hydrogène adsorbé au sein du solide. En effet, nous considérons que l'adsorption d'hydrogène est une étape rapide et que l'apport d'hydrogène n'est pas limitant.

Dans ce cas, la concentration d'hydrogène adsorbé n'est pas la même dans tout le volume d'un grain.

La poudre est supposée constituée de N grains de même taille, de rayon  $r_0$  et de surface  $s_0$ .

La vitesse de variation de masse est égale au courant de diffusion des atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du solide. Le flux de diffusion radial de ces atomes est donné par la première loi de Fick :

$$J_r = -D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (F-51)$$

L'adsorption d'hydrogène est supposée à l'équilibre. Nous pouvons donc écrire la vitesse de variation de masse (dans notre cas, il s'agit d'une prise de masse) :

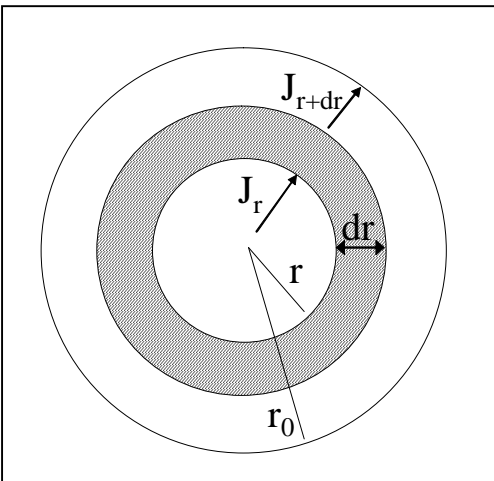
$$\frac{dm}{dt} = D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} (4\pi r_0^2 N) (2M_H) \quad (F-52)$$

avec  $D$  : le coefficient de diffusion en  $m^2.s^{-1}$ ,

$C$  : la concentration en hydrogène adsorbé.

Le terme  $(4\pi r_0^2 N)$  représente la surface du solide et  $(2M_H)$  représente la masse molaire de l'hydrogène moléculaire.

Afin de déterminer la vitesse de prise de masse, il est nécessaire de déterminer l'expression du flux de diffusion de l'hydrogène adsorbé en surface des grains.



En réalisant un bilan matière sur une tranche  $dr$  d'un grain, il est possible d'obtenir l'expression de la deuxième loi de Fick pour une diffusion radiale en coordonnées sphériques :

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (F-53)$$

La solution de cette équation a été proposée par Crank <sup>[48]</sup> :

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2r_0}{\pi r} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{r_0} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F-54)$$

Avec  $C_1$  : concentration en hydrogène adsorbé à l'instant initial ( $t=0$ ) dans l'ensemble du grain ( $0 < r < r_0$ ), donc  $C_1=0$ ,

$C_0$  : concentration en hydrogène adsorbé en surface ( $r=r_0$ ) au cours de la réaction ( $t>0$ ). Celle-ci est fixée par la réaction d'adsorption d'hydrogène en surface des grains qui est considérée comme étant à l'équilibre.

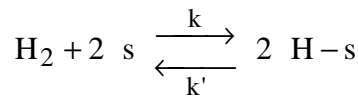
A partir de l'équation (F-54) que nous allons dériver et des conditions ci-dessus, il est possible de calculer l'expression du flux de diffusion en surface :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r_0} = 2 \frac{C_0}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F-55)$$

En remplaçant l'expression (F-55) dans celle de la vitesse de prise de masse (F-52), on obtient :

$$\frac{dm}{dt} = 2D4\pi r_0^2 2M_H N \frac{C_0}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F-56)$$

Or, il reste à déterminer l'expression de  $C_0$ . Cette concentration est fixée par la réaction d'interface supposée à l'équilibre :



$[s_0]$  est la concentration totale de sites d'adsorption initialement. L'équation de conservation des sites s'écrit alors :  $[s] + [H-s] = [s_0]$ .

La constante d'équilibre s'exprime par :

$$K = \frac{[H-s]^2}{P_{H_2} [s]^2} \quad (F-57)$$

Il est alors possible de calculer la concentration  $C_0$  :

$$C_0 = [H - s] = [s_0] \frac{\sqrt{KP_{H_2}}}{1 + \sqrt{KP_{H_2}}} \quad (F-58)$$

L'expression de la vitesse de prise de masse est donc :

$$\frac{dm}{dt} = 16D\pi r_0 M_H N[s_0] \frac{\sqrt{KP_{H_2}}}{1 + \sqrt{KP_{H_2}}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (F-59)$$

$$\text{ou bien } \frac{dm}{dt} = i \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 * j) \quad (F-60)$$

avec  $i = 16D\pi r_0 M_H N[s_0] \frac{\sqrt{KP_{H_2}}}{1 + \sqrt{KP_{H_2}}}$  et  $j = \frac{D\pi^2 t}{r_0^2}$ .



## Annexe G : Germination-croissance [54-56]

### I. Cas limite de croissance instantanée

Soit une poudre contenant  $N_0$  grains. Si on désigne par  $v_0$  le volume initial d'un grain (ceux-ci sont supposés tous de même volume), à chaque instant la surface libre de germination  $S_L$  est égale à la surface de l'ensemble des grains non encore transformés. Entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , le nombre de grains attaqués sera égal au nombre de germes formés, soit  $\gamma.S_L$ , ce qui correspond à une quantité de solide initial transformé  $\gamma S_L \frac{v_0}{V_{m_A}}$  et l'expression de la vitesse de la réaction sera :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma S_L v_0}{n_0 V_{m_A}} \quad (G-1).$$

où  $V_{m_A}$  est le volume molaire de l'espèce A.

Si  $s_0$  est l'aire initiale de la surface d'un grain, on a :  $\frac{dS_L}{dt} = -s_0 \gamma S_L$ .

Pour  $t=0$ , alors  $S_L = s_0 N_0$

Il vient :  $S_L = s_0 N_0 \exp(-s_0 \gamma t)$ .

En reportant dans (G-1) :  $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\gamma v_0 s_0 N_0 \exp(-s_0 \gamma t)}{n_0 V_{m_A}} \quad (G-2).$

De plus  $N_0 = \frac{V_{m_0} n_0}{v_0}$ , alors  $\frac{d\alpha}{dt} = \gamma s_0 \exp(-s_0 \gamma t) \quad (G-3)$

Donc, pour  $\gamma$  constant, la vitesse sera constamment décroissante et la courbe donnant le degré d'avancement en fonction du temps sera une courbe croissante à dérivée décroissante et ne présentera donc pas de point d'inflexion.

L'intégration de l'équation (G-3) donne :  $\alpha = 1 - \exp(-\gamma s_0 t) \quad (G-4)$

Et en éliminant le temps entre les deux expressions (G-3) et (G-4), il vient :

$$d\alpha/dt = \gamma s_0 (1 - \alpha) \quad (G-5).$$

La figure G-1 montre une courbe simulée pour un cas de croissance instantanée.

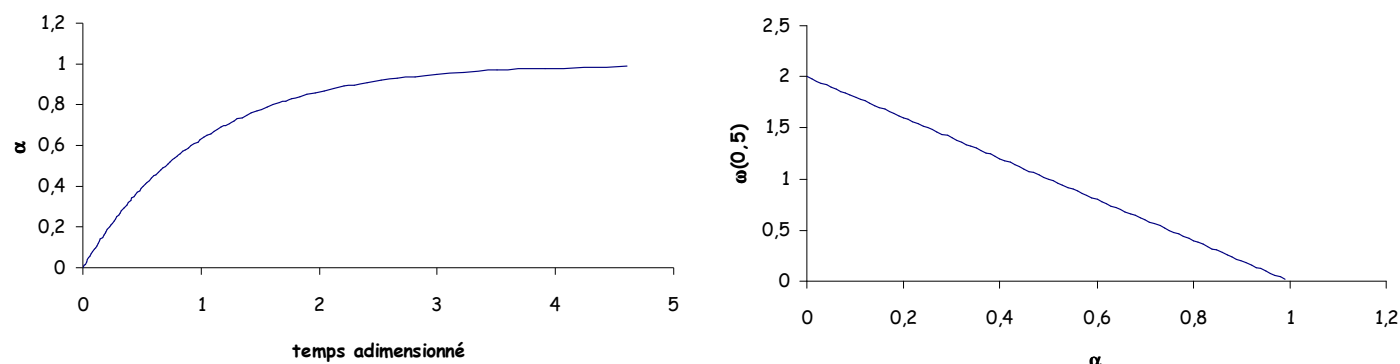


Figure G-1 : Courbe simulée pour un cas de croissance instantanée

## II. Cas limite de germination instantanée

Nous avons répertorié dans le tableau G-1 les équations de la vitesse de réaction en fonction de  $\alpha$  dans l'hypothèse d'une germination instantanée et d'une croissance lente anisotrope sur des sphères. Nous avons envisagé les cas de développement interne ou externe et d'étape limitante de diffusion ou d'interface.

Etape limitante	Interface interne	Interface externe	Diffusion
Développement interne	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}(1-\alpha)^{2/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}[1+(z-1)\alpha]^{2/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi_D l_0 (1-\alpha)^{1/3} [1+(z-1)\alpha]^{1/3}}{r_0^2 \left\{ [1+(z-1)\alpha]^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3} \right\}}$
Développement externe	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}(1+z\alpha)^{2/3}$	$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi_D l_0}{r_0^2} \frac{(1+z\alpha)^{1/3}}{[(1+z\alpha)^{1/3} - 1]}$

Tableau G-1 : Equations de la réactance en fonction de alpha dans l'hypothèse d'une germination instantanée et d'une croissance lente anisotrope sur des sphères

$\Phi$  : réactivité surfacique de croissance,  
 $z$  : coefficient d'expansion,  
 $l_0$  : longueur.

### III. Pseudo-stationnarité

Si un système est pseudo-stationnaire, les courbes de vitesse obtenues par deux méthodes de mesure différentes doivent être affines entre elles. Nous allons le démontrer en prenant le cas où on mesure en même temps la vitesse de variation de masse par thermogravimétrie et la puissance thermique par calorimétrie.

La thermogravimétrie permet d'accéder à la vitesse de variation de masse caractéristique des étapes d'adsorption et de désorption :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = M_{ads} * v_{ads} - M_{des} * v_{des} \quad (G-6)$$

où  $M_{des}$  et  $M_{ads}$  sont respectivement les masses molaires des espèces désorbées et adsorbées, et  $v_{des}$  et  $v_{ads}$  sont respectivement les vitesses (en  $\text{mol.s}^{-1}$ ) des étapes élémentaires de désorption et d'adsorption.

La calorimétrie mesure la puissance thermique qui est la somme des produits des vitesses  $v_i$  par la variation de l'enthalpie de l'étape  $i$  pour toutes les étapes élémentaires :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i v_i \Delta H_i \quad (G-7)$$

Nous supposons qu'il n'y a qu'une étape élémentaire d'adsorption de gaz et qu'une étape élémentaire de désorption gazeuse. Nous prenons alors la première étape élémentaire comme étape d'adsorption, et la deuxième étape élémentaire comme étape de désorption :

$$v_{ads} = v_1 \quad (G-8)$$

$$v_{des} = v_2 \quad (G-9)$$

Si le système est pseudo-stationnaire, il est possible d'écrire que l'étape 1 est liée à toutes les autres par :

$$\forall i, v_1 = \lambda_i v_i \quad (G-10)$$

On obtient alors les expressions suivantes pour la vitesse de variation de masse et la puissance thermique :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = (M_{ads} - \lambda_2 M_{des}) v_1 \quad (G-11)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right) v_1 \quad (G-12)$$



Les équations (G-11) et (G-12) permettent de relier les vitesses issues de la thermogravimétrie et de la calorimétrie sous la forme :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{(M_{ads} - \lambda_2 M_{des})}{\left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right)} \frac{dQ}{dt} \quad (G-13)$$

**Ainsi, si le système est pseudo-stationnaire, les deux mesures sont proportionnelles entre elles au cours du temps. Il existe une affinité orthogonale entre la courbe représentant la vitesse de variation de masse et celle représentant le flux de chaleur<sup>6</sup>.**

#### **IV. Cas complexe : compétition germination-croissance**

Dans ce paragraphe, nous avons envisagé les cas de compétition entre la germination et la croissance.

Les figures suivantes présentent les courbes simulées obtenues pour  $z=0,53$  at différentes valeurs de A dans les de croissance anisotrope à développement interne ou externe selon l'étape limitante choisie : interfaciale (interne ou externe) ou de diffusion.

La figure G-2 montre les courbes de vitesse  $\omega_{(0,5)}=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface interne.

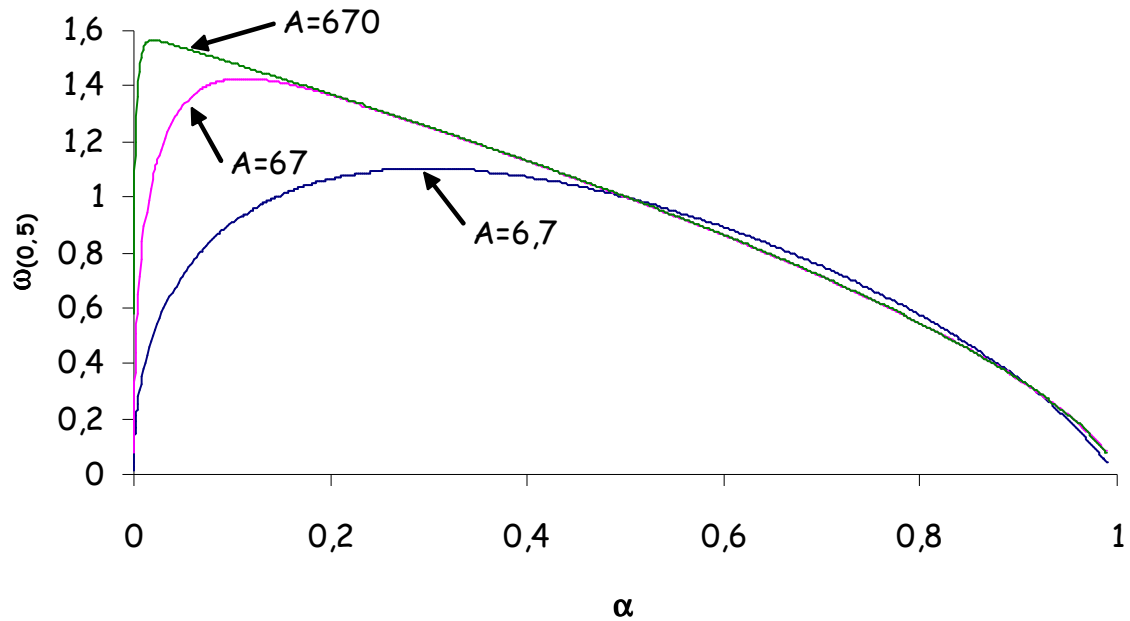
$\omega_{(0,5)}$  est la vitesse réduite par rapport au degré d'avancement 0,5 et est définie par :

$$\omega_{(0,5)} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{0,5}}.$$

---

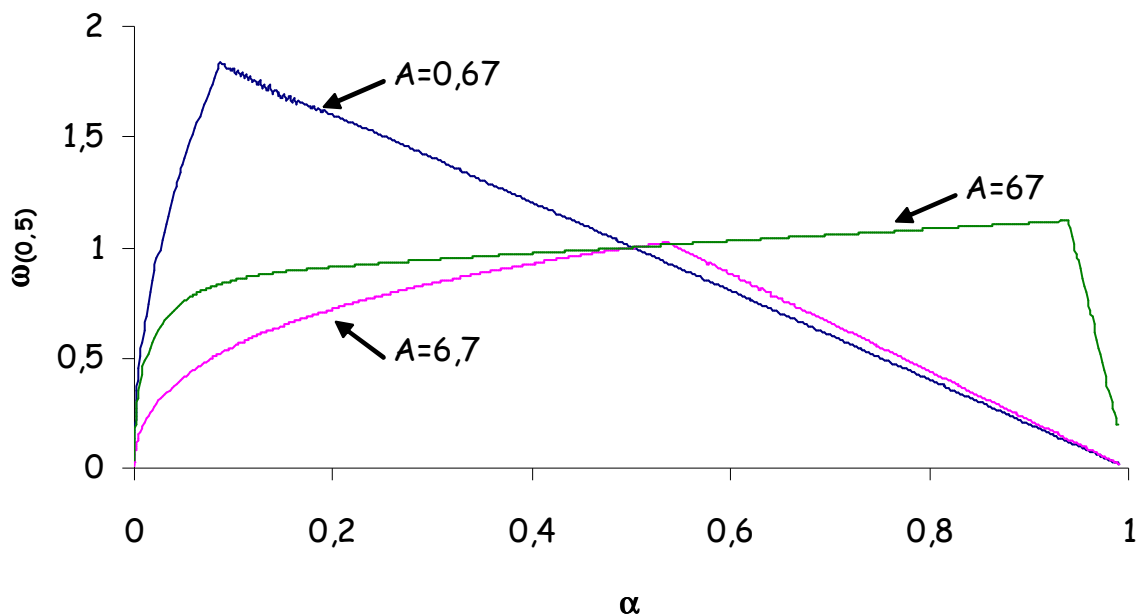
<sup>6</sup> Remarque : l'enthalpie de la réaction est égale à :  $\Delta H = \left( \sum_i \lambda_i \Delta H_i \right)$ .

Ainsi, le rapport d'affinité de l'équation (G-13) permet de déterminer la valeur de l'enthalpie de la réaction qui peut-être comparée aux données des tables thermodynamiques.



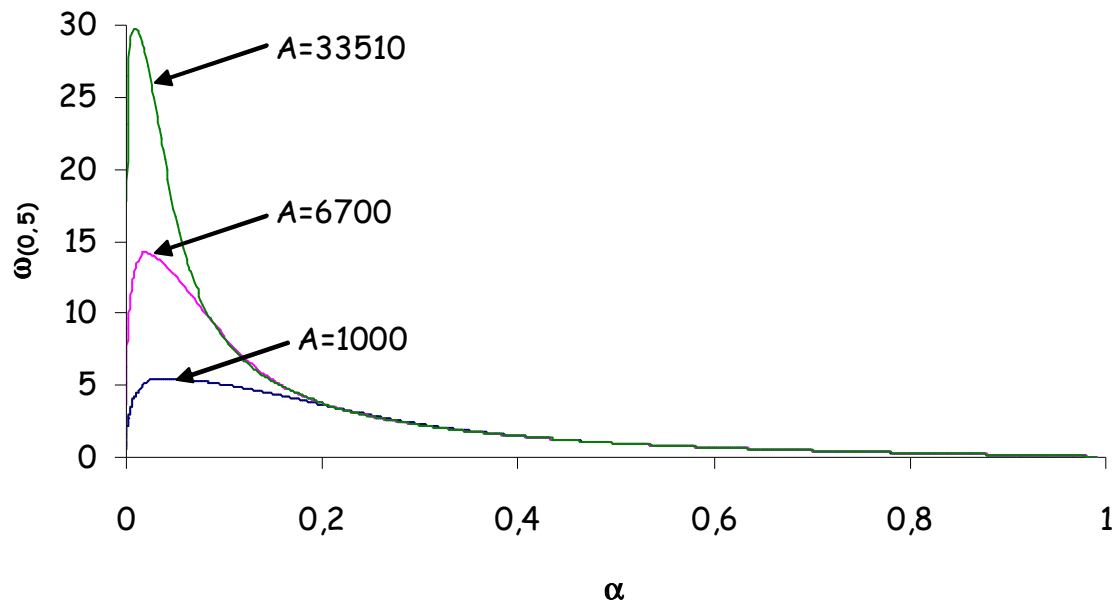
**Figure G-2 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface interne**

La figure G-3 montre les courbes de vitesse  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface externe.



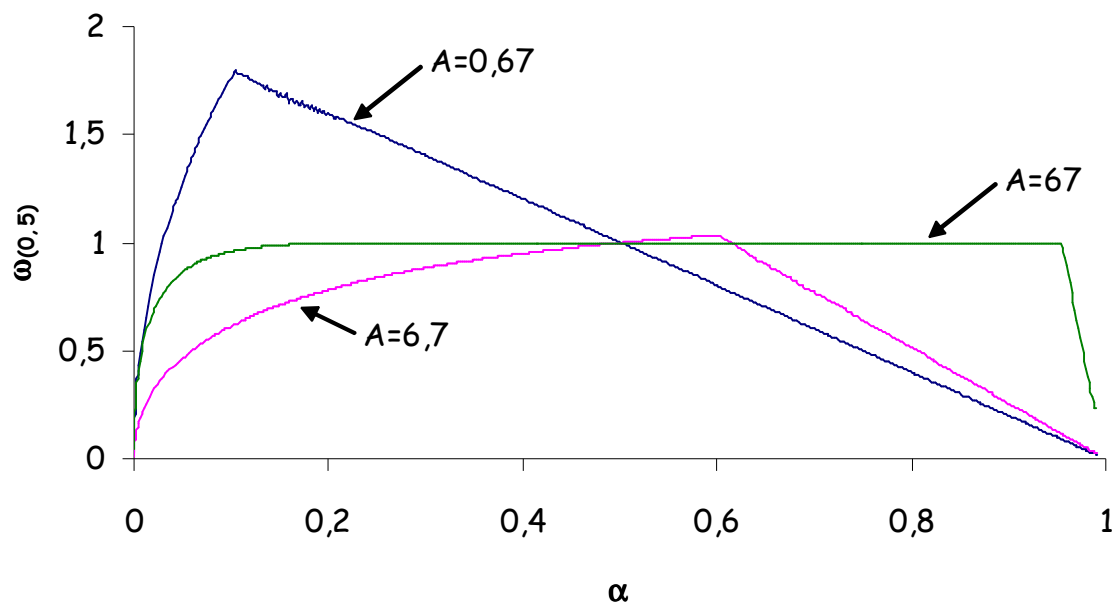
**Figure G-3 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface externe**

La figure G-4 montre les courbes de vitesse  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante de diffusion.



**Figure G-4 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante de diffusion**

La figure G-5 montre les courbes de vitesse  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface interne.



**Figure G-5 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface interne**

La figure G-6 montre les courbes de vitesse  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface externe.

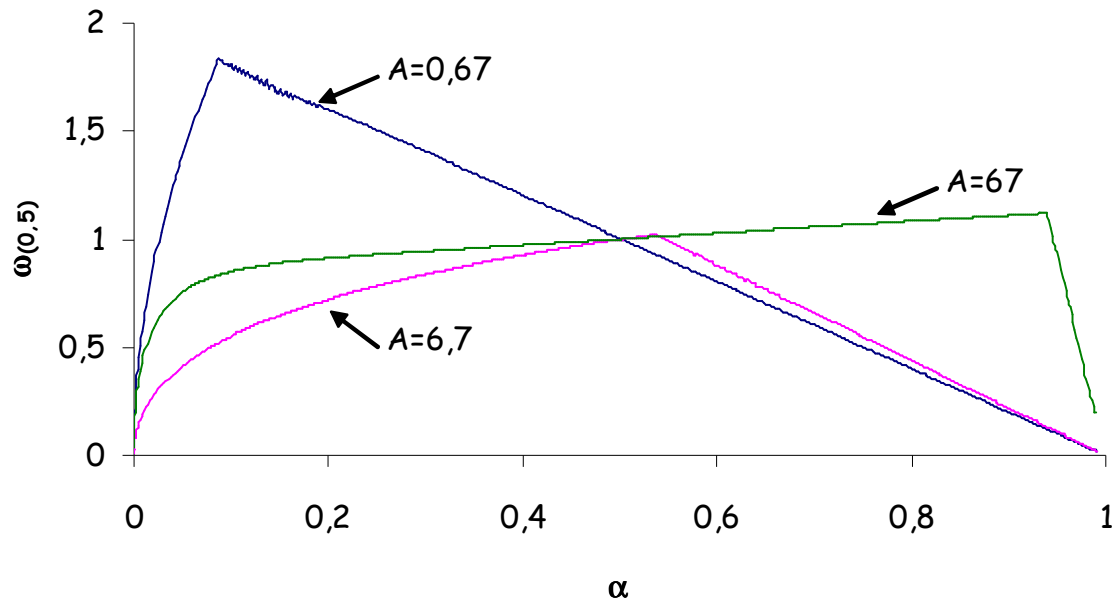


Figure G-6 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface externe

La figure G-7 montre les courbes de vitesse  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante de diffusion.

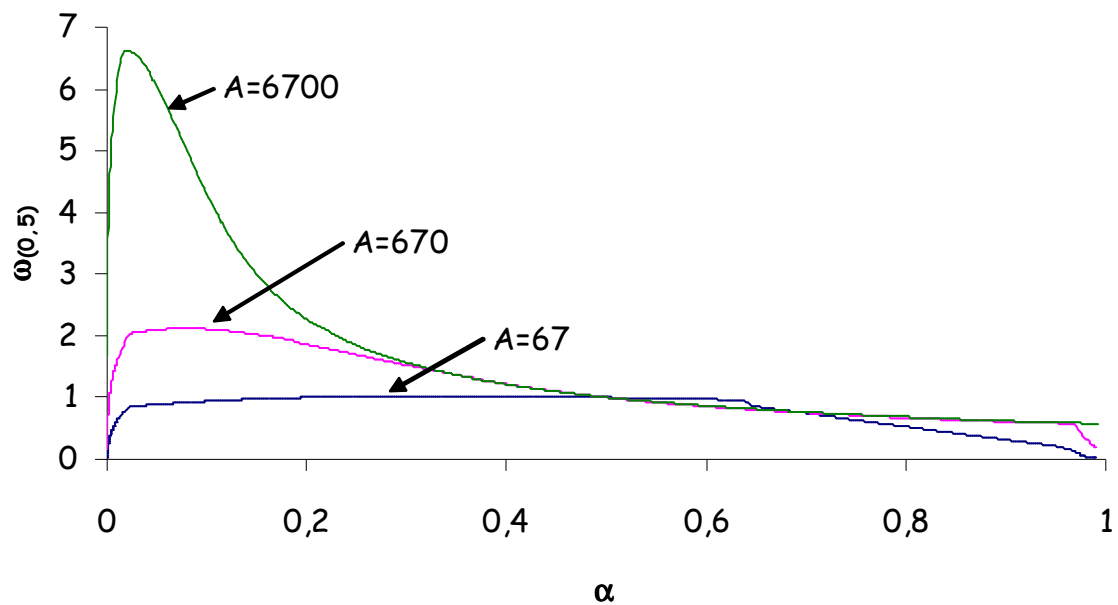


Figure G-7 : Courbes  $\omega=f(\alpha)$  simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante de diffusion



## Références bibliographiques

- [1] [www.andra.fr](http://www.andra.fr), « Radioactivité et déchets radioactifs », *Collection Les essentielles*, ANDRA, référence 227, **2005**
- [2] Bernat P, « Etude du comportement des enrobés bitumeux sous irradiation gamma ; influence des constituants provenant du procédé STE3 de décontamination des effluents liquides » *Thèse Sciences de la vie et de la matière*, Université René Descartes, Paris V, **1994**
- [3] Camaro S, Ragetly Q, Riglet MC, « Composé piègeur de l'hydrogène, procédé de fabrication et utilisations », *Brevet 2 859 202 A1*, **2005**
- [4] Loussot C, « Etude du phénomène d'inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l'irradiation de molécules organiques modèles » *Thèse Chimie*, Université Claude Bernard, Lyon I, **2006**
- [5] Bezverkhyy I, Danot M, Afanasiev P, « New low-temperature preparations of some simple and mixed Co and Ni dispersed sulfides and their behavior in reducing atmosphere » *Inorg. Chem.* **2002**, 42 : 1764-1768
- [6] Ziegler JF, Biersack JP, *logiciel de simulation SRIM* : « The Stopping Range of Ions in Matter », version 2000.40, **1998**
- [7] Bourgeois C, « Interaction particules-matière – Théorie », *Techniques de l'ingénieur*, **1998**, dossier AF3530
- [8] Farhataziz, Rodgers MAJ, « Radiation chemistry : principles and applications », *Ed VCH.*, New York, **1987**
- [9] Földiák G, « Radiation chemistry of hydrocarbons », *Elsevier scientific publishing company*, Amsterdam, **1981**
- [10] Spinks JWT, Woods RJ, « An introduction to radiation chemistry » 1<sup>ère</sup> édition, *Ed. Wiley J & sons*, New York, **1964**
- [11] Lapuerta S, « Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons » *Thèse Physique nucléaire*, Université Claude Bernard, Lyon I, **2005**
- [12] LaVerne JA, Chang Z, Araos MS, « Heavy ion radiolysis of organic materials » *Rad. Phys. Chem.*, **2001**, 60 : 253-257
- [13] Yang K, « Effect of nitric oxide in the  $\gamma$ -radiolysis of ethane at very low conversions » *Can. J. Chem.*, **1960**, 38 : 1234-1235
- [14] Maurin J, « n°2- Etude de la radiolyse du méthane en phase gazeuse », *Compagnie française de raffinage, centre de recherches, Gonfreville l'Orcher*, **1961**, 15-26

- [15] Arai H, Nagai S, Matsuda K, M. Hatada, « Radiolysis of methane by electron beam irradiation over wide ranges of dose and dose rate », *Radiat. Phys. Chem.*, **1981**, 17 : 217-221
- [16] Okazaki K, Sato S, Ohno SI, « The estimation of the G-values for ionization and excitation of ten-electron molecules : methane, ammonia and water irradiated by 100 keV electrons », *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1976**, 49 (1) : 174-181
- [17] Wodetzki CM, McCusker PA, Peterson DB, « Effect of density on the radiolysis of ethane », *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69 (3) : 1045-1049
- [18] Scanlon MD, Hanrahan RJ, « A brief reinvestigation of gas phase ethane radiolysis », *Radiat. Phys. Chem.*, **1980**, 16 : 201-205
- [19] Holland PT, Stone JA, « The  $\gamma$ -radiolysis of ethane. III. The effect of density on ion scavenging reactions above the critical temperature », *Can. J. Chem.*, **1974**, 52 : 221-230
- [20] Horváth Z, Földiák G, « Effect of the cyclic structure of gaseous hydrocarbons on the products of radiolysis », Proceedings of the third Tihany symposium on radiation chemistry, **1972**, 1 : 239-245
- [21] Back RA, Miller N, « The radiolysis of n-pentane and other hydrocarbons in the gas phase », **1958**, 911-920
- [22] Miyazaki T, Shida S, « The reaction of ions in the radiolysis of n-butane in the gas phase », **1965**, 38 (12) : 2114-2118
- [23] Lukac S, « Effect of pressure on the  $\gamma$ -radiolysis of n-pentane in the gas phase », *Radiat. Phys. Chem.*, **1980**, 15 : 713-722,  
« High dose rate radiolysis of n-pentane in the gas phase », *Radiat. Phys. Chem.*, **1980**, 16 : 119-124,  
« Formation of isomeric pentenes in the gas phase radiolysis of n-pentane », *Radiat. Phys. Chem.*, **1980**, 16 : 475-480
- [24] Pancini E, Santoro V, Spadaccini G, «  $\gamma$ -radiolysis of alkanes – I. Liquid n-pentane and n-hexane », *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1970**, 2 : 147-157
- [25] Dewhurst HA, « Radiolysis of organic compounds. V. n-hexane vapor », **1961**, 83 : 1050-1052
- [26] Forrestal LJ, Hamill WH, « Effects of ionic and free radical processes in the radiolysis of organic liquid mixtures », **1961**, 83 : 1535-1541
- [27] Dyne PJ, Stone JA, « Radiation chemistry of cyclohexane, IV. Primary product yields in the irradiation of cyclohexane », *Can. J. Chem.*, **1961**, 39 (12) : 2381-2388
- [28] Ramaradhya JM, Freeman GR, « Radiolysis of cyclohexane. III. Vapor phase », *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34 (5) : 1726-1729

- [29] Dewhurst HA, « Radiation chemistry of organic compounds. I. n-alkane liquids », **1957**, 61 : 1466-1471
- [30] Dewhurst HA, Schuler RH, « A comparison of the decomposition of hexane and cyclohexane by different types of radiation », *J. Chem. Phys.*, **1958**, 81 : 3210-3212
- [31] La Verne JA, Wojnárovits L, « Contribution of excited states in the heavy ion radiolysis of cyclooctane », *Radiat. Phys. Chem.*, **1996**, 47 (3) : 353-355
- [32] Wojnárovits L, La Verne JA, « Radiolysis of cyclooctane with  $\gamma$ -rays and helium ions », *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98 : 8014-8018
- [33] Földiák G, Roder M, Wojnárovits L, « Effect of LET on the radiolysis of cyclopentane », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1992**, 165 (6) : 385-394
- [34] Burns WG, Holroyd RA, Klein GW, « Radical yields in the radiolysis of cyclohexene with different kinds of radiation », *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70 (3) : 910-924
- [35] Rebbert RE, Lias SG, Ausloos P, « Pulse radiolysis of methane », *J. Res. Nat. Bur. Stand. 77A. Phys. and Chem.*, **1973**, 2 : 249-257
- [36] Fujisaki N, Shida S, Hatano Y, « Primary processes of hydrogen in the gas- and liquid-phase radiolysis of propane », *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52 (2) : 556-562
- [37] Pascal P, « Nouveau traité de chimie minérale », Tome XVII, 2<sup>ème</sup> fascicule, *Ed. Masson et C<sup>ie</sup>*, Paris, **1963**
- [38] Middleton AW, Ward AM, « The composition and properties of precipitated nickel and cobalt sulphides, part 1 », *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1459-1466
- [39] Dönges VE, « Über den sauerstoffgehalt von gefälltem kobalt- und nickelsulfid », *Z. Anorg. Chem.*, **1947**, 253 : 337-344
- [40] Dönges VE, « Zur säurelöslichkeit von gefälltem kobalt- und nickelsulfid », *Z. Anorg. Chem.*, **1947**, 253 : 345-351
- [41] Jellinek F, « Inorganic sulphur chemistry », *Ed. Nickless G*, Elsevier, New York, **1968**
- [42] Qian XF, Zhang XM, Wang C, Tang KB, Xie Y, Qian YT, « Solvent-thermal preparation of nanocrystalline pyrite cobalt disulfide », *J. Alloys Compd.*, **1998**, 278 : 110-112
- [43] Xuefeng Q, Yadong L, Yi X, Yatai Q, « The synthesis and morphological control of nanocrystalline pyrite nickel disulfide and cobalt disulfide », *Mat. Chem. Phys.*, **2000**, 66 : 97-99
- [44] Sidik A, Anderson AB, « Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> as a catalyst for electroreduction of O<sub>2</sub> : quantum chemistry predictions », *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 : 936-941
- [45] Matej Mayer, *logiciel de simulation SIMNRA*, version 6.0, **2006**



- [46] Hirscher M, Becher M, Haluska M, Dettlaff-Weglikowska U, Quintel A, Dueberg GS, Choi YM, Downes P, Hulman M, Roth S, Stepanek I, Bernier P, « Hydrogen storage in sonicated carbon materials », *Appl. Phys. A*, **2001**, 72 : 129-132
- [47] Tarasov BP, Maehlen JP, Lototsky MV, Muradyan VE, Yartys VA, « Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes », *J. Alloys Compd.*, **2003**, 356-357 : 510-514
- [48] J. Crank, « Mathematics of diffusion », 2<sup>ème</sup> édition, *Oxford University Press*, London, **1975**
- [49] Nakamoto K, « Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds », 4<sup>ème</sup> edition, *Ed. Wiley J & sons*, New York, **1986**
- [50] Ross SD, « Inorganic infrared and Raman spectra », *Ed. McGraw-Hill*, London, **1972**
- [51] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski, J. Grimblot, « Genesis and characterization by laser Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy of supported MoS<sub>2</sub> crystallites », *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93 (17) : 6501-6506
- [52] Y. Zhang, H. Xiong, K. Liew, J. Li, « Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts » *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 237 : 172-181
- [53] C. Loussot « Etude du phénomène d’inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l’irradiation de molécules organiques modèles », *Rapport d’activité interne*, **Avril 2005**
- [54] M. Soustelle, « Cinétique hétérogène, volumes 1, 2 et 3 », *Hermes-Lavoisier*, Paris, **2006**
- [55] C. Brun, « Modélisation de la cinétique de réduction d’oxydes d’uranium par l’hydrogène. Réactivités de germination et de croissance », *Thèse Génie des procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **1997**
- [56] S. Perrin, « Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l’octaoxyde de triuranium par l’hydrogène », *Thèse Génie des procédés*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **2002**
- [57] AK Galwey, ME Brown, « Thermal decomposition of ionic solids », *Elsevier*, New York, **1999**
- [58] Yamamoto K, Kikuchi R, Takeguchi T, Eguchi K, « Development of NO sorbents tolerant to sulfur oxides », *J. of Catalysis*, **2006**, 238 (2) : 449-457
- [59] C. Loussot « Etude du phénomène d’inhibition par le sulfure de cobalt de la production de gaz de radiolyse lors de l’irradiation de molécules organiques modèles », *Rapport d’activité interne*, **Mars 2006**

- [60] « *Les déchets nucléaires, un dossier* », Editeur R.Turlay, Les Editions de Physique, **1997**
- [61] [www.cea.fr](http://www.cea.fr)
- [62] Loi Bataille du 30 décembre 1991
- [63] [www.debatpublic-dechets-radioactifs.org/docs/pdf/verbatim/presentation/mmerivasi.pdf](http://www.debatpublic-dechets-radioactifs.org/docs/pdf/verbatim/presentation/mmerivasi.pdf),  
présentation M. Rivasi
- [64] Projet loi de programme relatif à la gestion des matières et des déchets radioactifs, **2006**
- [65] I. Walczak « Détermination des produits organiques d'altérations chimiques et radiochimiques du bitume. Applications aux enrobés bitumés », *Thèse Chimie procédé et environnement*, Lyon, **2000**
- [66] W.K. Chu, « Backscattering spectroscopy », *Academic Press*, **1979**
- [67] R. Somatri-Bouamrane, « Caractérisation des éléments carbone, azote, oxygène et métal réfractaire dans les dépôts binaires et ternaires à base de silicium par méthodes d'analyse utilisant les faisceaux d'ions », *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard de Lyon, **1996**
- [68] J. L'Ecuyer, C. Brassard et al., « An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy materials », *J. App. Phys.*, **1976**, 47, 881
- [69] B.L. Doyle and P.S. Percy, « Technique for profiling  $^1\text{H}$  with 2,5 MeV Van de Graff accelerators », *App. Phys. Lett.*, **1979**, 34, 881



## Liste des figures

- Figure 1-1 : Schéma de la voie de faisceau extrait de l'IPNL 7
- Figure 1-2 : Simulation SRIM des différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en havar, propane à une pression de 350 hPa et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  9
- Figure 1-3 : Schéma de la cellule d'irradiation et de ses piquages 10
- Figure 1-4 : Représentation schématique du pouvoir d'arrêt d'un proton dans un milieu en fonction de son énergie <sup>[7]</sup> 15
- Figure 1-5 : Formation des isomères du dodécane en fonction de l'énergie absorbée lors de l'irradiation de l'hexane par différentes radiations :  $\oplus$  gamma,  $\bigcirc$   $e^-$  800 keV,  $\bullet$   $e^-$  18 MeV,  $\square$  deutons 18 MeV,  $\blacktriangle$  et  $\diamond$  alpha 35 MeV,  $\Delta$  alpha 12 MeV <sup>[30]</sup> 21
- Figure 1-6 : Rendements radiolytiques de  $\bigcirc$ hydrogène,  $\square$ éthane,  $\blacksquare$ éthylène et  $\blacktriangle$ acétylène en fonction de la dose pour différentes intensités de courant : (a),(e),(i) et (m) 0,01 mA ; (b),(f),(j) et (n) 0,1 mA ; (c),(g),(k) et (o) 1,0 mA <sup>[15]</sup> 22
- Figure 1-7 : Quantité d'espèces produites en fonction de la dose absorbée par l'éthane <sup>[17]</sup> 24
- Figure 1-8 : Variation de  $G(\text{H}_2)$  en fonction de la dose lors de l'irradiation de cyclohexane liquide pur par des  $\gamma$  <sup>[27]</sup> 25
- Figure 1-9 : Taux de production d'hydrogène dans la radiolyse du n-pentane en fonction de la pression de n-pentane <sup>[21]</sup> 26
- Figure 1-10 : Evolution de  $G(\text{H}_2)$  en fonction la concentration d'additif lors de la radiolyse  $\gamma$  du propane liquide,  $\bigcirc$  mélange  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_4$ ,  $\bullet$  mélange  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-SF}_6$ ,  $\Delta$  mélange  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-0,4M SF}_6\text{-C}_2\text{H}_4$  <sup>[36]</sup> 27
- Figure 1-11 : Chromatogramme obtenu voie A (hydrocarbures formés lors de l'irradiation du propane) 30
- Figure 1-12 : Chromatogramme obtenu voie B (hydrogène formé lors de l'irradiation du propane) 31

Figure 1-13 : Production d'hydrogène et d'hydrocarbures en fonction de la dose reçue par le propane	32
Figure 1-14 : Variation de $G(H_2)$ en fonction de la dose reçue par le propane	33
Figure 1-15 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés en fonction de la pression initiale de propane	35
Figure 1-16 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés lors de l'irradiation d'un mélange d'hydrocarbures	36
Figure 2-1 : Structures a) de NiAs (CoS), b) de la pyrite (CoS <sub>2</sub> ) et c) de la pentlandite (Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> )	40
Figure 2-2 : Micrographies à divers grossissements (x 100 à gauche et x 5000 à droite)	43
Figure 2-3 : Micrographie et analyse élémentaire du lot 5a (séché sous N <sub>2</sub> )	44
Figure 2-4 : Micrographies de CoS <sub>x</sub> O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> (lot 9) à divers grossissements a) x 800 k, b) x 100 k	45
Figure 2-5 : Images champ clair/champ sombre obtenues pour le lot 9 (x 100 k)	46
Figure 2-6 : Micrographie du lot 1 oxydé volontairement à différents grossissements : a) x 100, b) x 1000 et c) x 5000	47
Figure 2-7 : Micrographie et analyse élémentaire du lot 1 oxydé volontairement	48
Figure 2-8 : Spectre ERDA d'une pastille provenant du lot 3	50
Figure 2-9 : Spectre RBS obtenu pour le lot 3	51
Figure 2-10 : Comparaisons des diffractogrammes obtenus pour différents lots initiaux d'hydroxosulfure de cobalt et comparaison avec Co(OH) <sub>2</sub>	53
Figure 2-11 : Diffractogramme d'un solide oxydé volontairement à l'air pendant 1 mois (lot1)	54
Figure 2-12 : Spectres infrarouges de divers hydroxosulfures de cobalt	55

Figure 2-13 : Isotherme d'adsorption et de désorption obtenue par la méthode BJH (lot 1)	57
Figure 2-14 : Répartition du diamètre des pores et évolution du volume poreux pour l'hydroxosulfure de cobalt (lot 1)	58
Figure 2-15 : Répartition du diamètre des pores et évolution du volume poreux pour l'hydroxosulfure de cobalt oxydé volontairement (lot 1)	59
Figure 2-16 : Décomposition de l'hydroxosulfure de cobalt issu du lot 1	61
Figure 2-17 : Vitesse de perte masse et dégagements gazeux (spectrométrie de masse) du lot 1	61
Figure 2-18 : Décompositions de l'hydroxosulfure de cobalt selon son état d'oxydation (issu du lot 1)	62
Figure 2-19 : Diffractogrammes des hydroxosulfures de cobalt selon leur état d'oxydation	63
Figure 2-20 : Diffractogrammes des oxysulfures de cobalt initiaux et oxydés volontairement après décomposition (800°C)	64
Figure 3A-1: Evolution de la pression partielle d'hydrogène (valeurs de pressions partielles du tableau 3A-1) dans la cellule d'irradiation en fonction du temps pour différents échantillons	71
Figure 3A-2 : Analyse chromatographique des hydrocarbures formés lors de l'irradiation de 1000 hPa de propane en présence de $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ à une dose de 0,6 MGy	72
Figure 3A-3 : Consommation d'hydrogène par $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ en fonction de la pression initiale d'hydrogène	73
Figure 3A-4 : Consommation d'hydrogène par $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ en fonction de la pression initiale d'hydrogène lorsque la pression finale d'hydrogène est stable	74
Figure 3A-5 : Pressions d'hydrocarbures déterminées par CPG pour différentes doses d'irradiation et à une pression initiale de propane de 350 mbar en présence de $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$	75

Figure 3A-6 : Diffractogrammes des solides après interaction avec l'hydrogène radiolytique	76
Figure 3A-7 : Spectres infrarouge obtenus pour des solides irradiés ou non à différentes pressions d'hydrogène	77
Figure 3A-8 : Spectres Raman obtenus pour différentes zones du solide irradié à 3,6 MGy en présence de 16 hPa d'hydrogène initial	78
Figure 3A-9 : Spectres Raman des solides irradiés ou non après interaction avec différentes pressions initiales d'hydrogène et comparaison avec le solide initial et $\text{Co}_9\text{S}_8$	79
Figure 3B-1 : Schématisation du protocole de séchage retenu pour les expériences de stockage d'hydrogène à 50°C en thermogravimétrie	84
Figure 3B-2 : Influence de la pression partielle d'hydrogène sur la variation de masse de $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ , $T=50^\circ\text{C}$ (lot 2)	85
Figure 3B-3 : Courbes de prise de masse d'hydrogène de $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ (lot 2) après soustraction du blanc sous hélium	86
Figure 3B-4 : Quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de la quantité initiale d'hydrogène dans des expériences d'irradiation du propane et sous hydrogène pur à faibles pressions	87
Figure 3B-5 : Quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de la quantité initiale d'hydrogène par mole de solide (Q)	90
Figure 3B-6 : Quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de Q (points expérimentaux et points obtenus par C. Loussot <sup>[4]</sup> )	90
Figure 3B-7 : Courbes cinétiques obtenues en manométrie pour des pressions initiales d'hydrogène variant de 100 à 1800 hPa	91
Figure 3B-8 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en thermogravimétrie avec la loi mathématique du modèle de dissolution (3-10)	94
Figure 3B-9 : Variation des valeurs des constantes de vitesse k et k' en thermogravimétrie	105

Figure 3B-10 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle de dissolution (3-11)	96
Figure 3B-11 : Constante d'équilibre K de la réaction de dissolution en fonction de Q (en manométrie)	98
Figure 3B-12 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle d'adsorption non dissociative (3-14)	100
Figure 3B-13 : Ajustements des expériences de thermogravimétrie dans le cas du modèle d'adsorption suivi	104
Figure 3B-14 : Valeurs de a et b déterminées dans le cas du modèle d'adsorption suivi d'une diffusion de l'hydrogène	105
Figure 3B-15 : Diffractogrammes des solides après interaction avec l'hydrogène en fonction de la valeur de Q	107
Figure 3B-16 : Spectres infrarouge de solides ayant été en contact avec différentes quantités initiales d'hydrogène	108
Figure 3B-17 : Spectre Raman obtenu pour Q=2,31 mol/mol	110
Figure 3B-18 : Spectres Raman des solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de Q	111
Figure 3B-19 : Spectres Raman de différentes zones d'un solide après interaction avec l'hydrogène pour Q=2,31 mol/mol	112
Figure 3B-20 : Micrographies et cartographies Raman correspondantes pour différentes valeurs de Q	113
Figure 3B-21 : Spectres Raman de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et $\text{Co}_9\text{S}_8$ en Raman traditionnel	115
Figure 3B-22 : Spectre Raman de $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[52]</sup>	116
Figure 3B-23 : Spectres Raman de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et $\text{Co}_9\text{S}_8$ in-situ	116
Figure 3B-24 : Micrographies et spectres Raman obtenus pour l'hydroxosulfure de cobalt initial sous vide (a) et après interaction avec l'hydrogène (b,c,d,e) (différentes zones du même solide)	118



Figure 3B-25 : Cartographies Raman in-situ après interaction avec l'hydrogène pendant une et deux semaines	119
Figure 3B-26 : Cartographies Raman in-situ du solide après un et deux jours d'interaction avec l'hydrogène	120
Figure 3B-27 : Micrographies de solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes valeurs de Q (grossissement x 5000)	121
Figure 3B-28 : Images MET du solide initial obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre	122
Figure 3B-29 : Images MET du solide pour $R = 0,06$ mol/mol obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre	123
Figure 3B-30 : Images MET du solide pour $R = 3,05$ mol/mol obtenues a) en champ clair, b) en champ sombre	124
Figure 3B-31 : Spectres ERDA des solides après interaction avec l'hydrogène pour différentes quantités initiales d'hydrogène	125
Figure 3 B-32 : $I_{H_2}/I_{H_2O}$ en fonction de $n_{H_2}^\infty/n_{Co}$	127
Figure 3B-33 : Variation de la pression en fonction du temps pour l'expérience n°1 a) 1 <sup>ère</sup> étape, b) 2 <sup>ème</sup> étape ; l'expérience n°2 c) 1 <sup>ère</sup> étape, d) 2 <sup>ème</sup> étape ; l'expérience n°3 e) 1 <sup>ère</sup> étape, f) 2 <sup>ème</sup> étape	129
Figure 3C-1 : Grains en cours de transformation. Réaction d'interface interne (a) ou externe (b) limitante pour la croissance	134
Figure 3C-2 : Transformation d'un solide dans le cas d'un développement (a) interne ou (b) externe de la nouvelle phase	136
Figure 3C-3 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de croissance instantanée	137
Figure 3C-4 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination instantanée	138
Figure 3C-5 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance isotrope	139

Figure 3C-6 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance anisotrope	140
Figure 3C-7 : Thermogramme (a) et dégagements gazeux (b) obtenus lors du chauffage d'hydroxosulfure de cobalt à 800°C sous hydrogène à 4,25% dans l'hélium	143
Figure 3C-8 : Diffractogramme du solide après chauffage à 800°C sous hydrogène	144
Figure 3C-9 : Effet de la température sur la réduction de l'hydroxosulfure de cobalt pour des températures de 20, 50, 80, 130 °C (a) et de 180 et 210°C (b)	145
Figure 3C-10 : Diffractogrammes des échantillons après réaction avec l'hydrogène à différentes températures	147
Figure 3C-11 : Courbes de vitesse $\omega_{0,5}=f(\alpha)$ obtenues à différentes températures : a) 20, 50 et 80°C (lot 9) ; b) 130°C (lot 9 et 11) ; c) 180°C (lot 11,ATG) et d) 180 et 210°C (lot 11,DSC)	149
Figure 3C-12 : Test de pseudo-stationnarité à différentes températures : a) 20°C ; b) 80°C ; c) 130°C ; d) 180°C et e) 210°C	151
Figure 3C-13 : Germination instantanée et croissance lente anisotrope sur des sphères et pour $z=0,55$ selon a) un développement interne et b) un développement externe	153
Figure 3C-14 : Ajustement avec la loi de croissance instantanée de la réactance en fonction de $\alpha$ à 20°C : ajusté selon a) $\alpha=f(t)$ et b) $d\alpha/dt=f(\alpha)$	154
Figure 3C-15 : Simulation d'un cas de germination-croissance anisotrope limité par une étape de diffusion à développement interne pour différentes valeurs de A ( $z=0,53$ )	155
Figure 3C-16 : Courbes de vitesse $\omega_{0,5}=f(\alpha)$ obtenues à différentes températures : a) 50 et 80°C ; b) 130°C	155
Figure 3C-17 : Courbes de vitesse $\omega_{0,5}=f(\alpha)$ obtenues à différentes températures : a) 180°C (ATG) ; b) 180 et 210°C (DSC)	156
Figure 3C-18 : Thermogramme (a) et suivi des dégagements gazeux par spectrométrie de masse (b) lors de la réduction de l'hydroxosulfure de cobalt pour des températures variables	158

Figure 3C-19 : Diffractogramme du solide après montée en température sous hydrogène	159
Figure 3C-20 : Schématisation du mécanisme d'interaction entre l'hydroxosulfure de cobalt et l'hydrogène	162
Figure 1 : Représentation schématique du mécanisme proposé	167
Figure A-1: Structure du combustible utilisé <sup>[61]</sup>	ii
Figure A-2 : Schéma du procédé PUREX	ii
Figure A-3 : Objectifs de la loi de 2006 concernant la gestion des déchets nucléaires <sup>[63]</sup>	v
Figure A-4 : Etapes du procédé PUREX aboutissant à la fabrication des enrobés bitumineux	vii
Figure A-5 : Evolution de la radioactivité $\alpha, \beta, \gamma$ dans un fût de moyenne activité <sup>[2]</sup>	viii
Figure B-1: Photographie de la voie de faisceau extrait installée à l'IPNL	xii
Figure B-2 : Photographie de la cellule d'irradiation	xii
Figure B-3 : Photographie du chromatographe en ligne sur la cellule d'irradiation	xiii
Figure B-4: Simulation SRIM des différentes interfaces présentes dans la cellule d'irradiation : fenêtre en Havar, propane à une pression de 350 hPa et pastille d'hydroxosulfure de cobalt de 150 mg d'une épaisseur de l'ordre de 500 $\mu\text{m}$	xvi
Figure C-1: Représentation schématique de la diffusion élastique	xxv
Figure C-2 : Rétrodiffusion d'une particule incidente à une profondeur X d'une cible monoisotopique	xxvi
Figure C-3 : Représentation schématique de la géométrie d'analyse pour l'ERDA	xxix
Figure D-1 : Caractérisation de l'hydroxosulfure de cobalt initial du lot 5a par spectroscopie Raman	xxx
Figure D-2 : Micrographie après analyse Raman d'un hydroxosulfure de cobalt issu du lot 5a selon différentes puissances du faisceau laser	xxxi

Figure D-3 : Spectres Raman obtenus pour le solide issu du lot 5a selon différentes puissances du faisceau laser	xxxix
Figure D-4 : Cellule de sorption et son extension pour l'analyse par spectroscopie Raman	xxxix
Figure E-1 : Dispositif expérimental de l'expérience de thermogravimétrie	xxxv
Figure E-2 : Thermogramme obtenu après 15 jours dans la balance sous hydrogène à 20°C (lot 1)	xxxvi
Figure E-3 : Superposition des courbes TG obtenues avec différentes températures de séchage sous hélium ; l'hydrogène est introduit à 20°C (lot 1)	xxxvii
Figure E-4 : Décomposition du solide initial avec palier à 130°C (lot 1)	xxxviii
Figure E-5 : Zoom sur la fin de la décomposition (rampe de 10°C/min jusqu'à 800°C)	xxxviii
Figure E-6 : Superposition des expériences de stockage d'hydrogène à 20 et 50°C ( $m_0 = 54$ mg, lot 2)	xxxix
Figure E-7 : Expérience de stockage d'hydrogène à 50°C avec un flux d'H <sub>2</sub> à 50% dans He (lot 2)	xl
Figure E-8 : Zoom de la figure E-7	xl
Figure E-9 : Séchage 130°C à grand débit, puis H <sub>2</sub> à 50°C ( $m_0 = 108$ mg, lot 2)	xli
Figure E-10 : Exemple de courbe obtenue pour une teneur d'hydrogène de 50% dans l'hélium	xlii
Figure E-11 : Dispositif expérimental de l'expérience de manométrie	xliii
Figure E-12 : Courbe typique obtenue en manométrie	xliii
Figure F-1 : Ajustements des courbes cinétiques obtenues en manométrie avec la loi mathématique du modèle d'adsorption non dissociative (F-38) lorsque la réaction est loin de l'équilibre	liv
Figure F-2 : Exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de a) 500 et b) 1500 hPa	lvii

Figure F-3 : Exemples d'ajustements numériques obtenus avec le logiciel MatLab pour des pressions de a) 500 et b) 1200 hPa lorsque la réaction est loin de l'équilibre	lx
Figure G-1 : Courbe simulée pour un cas de croissance instantanée	lxvi
Figure G-2 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface interne	lxix
Figure G-3 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante d'interface externe	lxix
Figure G-4 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement interne avec une étape limitante de diffusion	lxx
Figure G-5 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface interne	lxx
Figure G-6 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante d'interface externe	lxxi
Figure G-7 : Courbes $\omega=f(\alpha)$ simulées pour un cas de croissance à développement externe avec une étape limitante de diffusion	lxxi

## Liste des tableaux

Tableau 1-1: Variation du parcours des protons dans le propane en fonction de la pression imposée dans la cellule d'irradiation (simulation SRIM <sup>[6]</sup> )	9
Tableau 1-2 : Valeurs du TEL dans l'eau pour différents rayonnements	18
Tableau 1-3 : Effet de la nature du rayonnement sur le rendement d'hydrogène <sup>[2]</sup>	19
Tableau 1-4 : Effet de la nature du rayonnement sur le rendement d'hydrogène lors de la radiolyse des premiers hydrocarbures et du cyclohexane	19
Tableau 1-5 : Exemple de quelques intercepteurs <sup>[9]</sup>	26
Tableau 1-6 : Rendements radiolytiques de produits formés en fonction de la dose (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)	31
Tableau 1-7 : Rendements radiolytiques des produits formés en fonction de la pression initiale de propane (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)	34
Tableau 1-8 : Evolution des rendements radiolytiques des produits formés en fonction des proportions du mélange propane/butène (les rendements radiolytiques sont exprimés en molécules pour 100 eV déposés)	36
Tableau 2-1 : Analyses chimiques du précipité de sulfure de cobalt sec obtenu lors du mélange de $\text{CoCl}_2$ avec $\text{Na}_2\text{S}$ <sup>[38]</sup>	39
Tableau 2-2 : Formulations du précipité obtenu en présence d'air selon divers auteurs	41
Tableau 2-3: Conditions de séchage des lots de $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ synthétisés	42
Tableau 2-4 : Evolution du rapport Co/S selon le type d'analyse élémentaire réalisée	45
Tableau 2-5 : Valeurs des rapports Co/S et Co/O pour différentes zones analysées	46
Tableau 2-6: Evolution du rapport Co/S selon le type d'analyse élémentaire réalisée	49
Tableau 2-7 : Analyses chimiques en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des solides synthétisés et formule brute attribuée	49

Tableau 2-8 : Composition du solide issu du lot 3	51
Tableau 2-9 : Composition en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des solides synthétisés et formule brute attribuée	52
Tableau 2-10 : Surface spécifique des oxysulfures de cobalt issus des lots 1 à 8	56
Tableau 2-11 : Diamètres moyen des pores et volumes poreux cumulés obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure pour les lots d'hydroxosulfure de cobalt synthétisés	58
Tableau 2-12: Mesure par pycnométrie à l'hélium de la masse volumique des hydroxosulfures de cobalt et comparaison avec les données de la littérature	60
Tableau 2-13 : Pourcentages de perte de masse déterminés lors des décompositions de l'hydroxosulfure de cobalt selon son état d'oxydation	62
Tableau 3A-1: Evolution de la pression partielle d'hydrogène lors de l'irradiation de 1000 hPa de propane en présence de $\text{CoO}_x\text{S}_y\text{H}_z$ à une dose de 0,6 MGy	70
Tableau 3B-1 : Stockage d'hydrogène par $\text{CoS}_x\text{O}_y\text{H}_z$ après 100 heures sous flux d'hydrogène	86
Tableau 3B-2 : Conditions des expériences de manométrie et quantité d'hydrogène fixé par le solide en fonction de Q	89
Tableau 3B-3 : Résultats des ajustements en thermogravimétrie – modèle dissolution	94
Tableau 3B-4 : Résultats des ajustements en manométrie – modèle dissolution	97
Tableau 3B-5 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption non dissociative	101
Tableau 3B-6 : Résumé des différents cas d'adsorption envisagés	102
Tableau 3B-7 : Paramètres d'ajustement obtenus dans le cas du modèle d'adsorption suivi d'une diffusion de l'hydrogène	104
Tableau 3B-8 : Conditions d'analyse en spectroscopie Raman	114
Tableau 3B-9 : Evolution de la surface spécifique des solides après interaction avec l'hydrogène	124

Tableau 3B-10 : Composition en cobalt, soufre, oxygène et hydrogène des échantillons après interaction avec l'hydrogène	126
Tableau 3B-11 : Rapports $H_2/H_2O$ déterminés par spectrométrie de masse pour différentes valeurs de Q	127
Tableau 3B-12 : Conditions des expériences de renversabilité (a et b : quantité d'hydrogène fixé aux étapes 1 et 2 respectivement)	128
Tableau 3C-1 : Mesures de surface spécifique après réaction avec l'hydrogène pour différentes températures	148
Tableau A-1: Classification, définie par l'ANDRA, des différents types de déchets nucléaires <sup>[1]</sup>	iii
Tableau A-2 : Nouvelle classification des déchets radioactifs <sup>[1]</sup>	iv
Tableau A-3 : Emetteurs $\alpha, \beta, \gamma$ contenus dans les déchets bitumineux <sup>[2]</sup>	ix
Tableau A-4 : Composition du bitume (% massique) <sup>[2]</sup>	x
Tableau D-1 : Conditions expérimentales de spectroscopie Raman	xxxiii
Tableau F-1 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption non dissociative lorsque la réaction est loin de l'équilibre	lv
Tableau F-2 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption dissociative	lviii
Tableau F-3 : Résultats des ajustements - modèle d'adsorption dissociative lorsque la réaction est loin de l'équilibre	lxi
Tableau G-1 : Equations de la réactance en fonction de alpha dans l'hypothèse d'une germination instantanée et d'une croissance lente anisotrope sur des sphères	lxvi





**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 420 GP

**Name :** Caroline PICHON

**Title:** Inhibition of the radiolytic hydrogen production in the nuclear waste of « bitumen coated » type : study of the interaction between hydrogen and cobalt hydroxosulphide.

**Speciality:** Process engineering

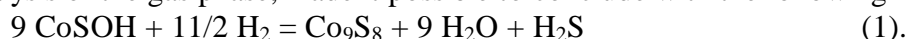
<b>Keywords:</b>	Nuclear waste	
	Cobalt hydroxosulphide	Hydrogen
	Sorption	Protons irradiation
	Chemical reaction	Nucleation and growth

**Summary:**

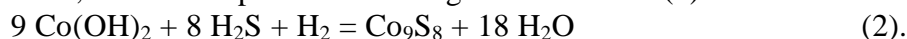
In the nuclear field in France, the bitumen is mainly used for the conditioning of the radioactive muds generated by the fuel reprocessing. However, the self-irradiation of the bitumen induces a production of hydrogen which generates safety problems. The comparison of various storage sites showed that the presence of cobalt hydroxosulphide limited such a production. Consequently, this compound was regarded as an « inhibitor of radiolytic hydrogen production » However, the origin of this phenomenon was not clearly identified.

In order to propose an explanation to this inhibition phenomenon, model organic molecules were used to represent the components of the bitumen. Irradiations were carried out by protons to simulate the alpha radiolysis. The organic molecules irradiations by a proton beam showed that cobalt hydroxosulphide  $\text{CoSOH}$ , does not act as a hydrogenation catalyst of unsaturated hydrocarbons, nor as a radicals scavenger, but consists of a trap of hydrogen.

Experiments of hydrogen trapping at ambient temperature were carried out according to two techniques: gravimetry and manometry. The solid was characterized before and after interaction with hydrogen (infrared and Raman spectroscopies, X-ray diffraction). The initial solid was composed of amorphous cobalt hydroxosulphide and a minor phase of cobalt hydroxide. The gravimetry and manometry experiments showed that the maximum of hydrogen trapping capacity is equal to  $0.59 \pm 0.18$  mole of hydrogen per mole of cobalt. After interaction with hydrogen, the  $\text{Co(OH)}_2$  phase disappeared and a new solid phase appeared corresponding to  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . These observations, as well as the analysis of the gas phase, made it possible to conclude with the following reaction (1):



Gravimetry experiments at temperatures between 50 and 210°C revealed the desorption of water but not of hydrogen sulphide. The absence of hydrogen sulphide in gaseous phase and the  $\text{Co(OH)}_2$  phase disappearance, could be explained according to the reaction (2):



By taking account of (1) and (2), the theoretical ratio of the quantity of hydrogen fixed per mole of cobalt is 0.56, which is in agreement with the experimental value (0.59). The analysis of the kinetic curves deduced from the gravimetry experiments were qualitatively analysed in terms of nucleation and growth processes in order to explain the phenomenon of « trapping » at various temperatures.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne**

N° d'ordre : 420 GP

**Prénom Nom :** Caroline PICHON

**Titre de la thèse :** Inhibition de la production d'hydrogène radiolytique dans les déchets nucléaires de type « enrobés bitumineux » : étude de l'interaction entre l'hydrogène et l'hydroxosulfure de cobalt.

**Spécialité :** Génie des Procédés

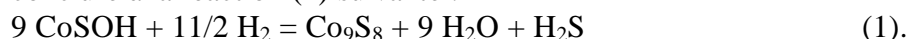
<b>Mots clefs :</b>	Déchets nucléaires	
	Hydroxosulfure de cobalt	Hydrogène
	Sorption	Irradiation par des protons
	Réaction chimique	Germination et croissance

**Résumé :**

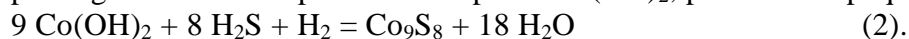
Dans le domaine nucléaire en France, le bitume est principalement utilisé pour le conditionnement des boues radioactives générées lors du traitement du combustible usé. Cependant, l'auto-irradiation du bitume induit une production d'hydrogène et un gonflement potentiel du volume total de l'enrobé par accumulation de bulles. Le gonflement des enrobés pose des problèmes de sûreté car il peut alors conduire à des phénomènes de débordement, ce qui oblige à limiter le taux de remplissage des fûts lors du stockage. La comparaison de différents sites d'entreposage a montré que la présence d'hydroxosulfure de cobalt limitait le gonflement. En conséquence, ce composé a été considéré comme un « inhibiteur de production d'hydrogène radiolytique ». Cependant, l'origine de ce phénomène n'a pas été clairement identifiée à ce jour.

Afin de proposer une explication à ce phénomène d'inhibition, des molécules organiques modèles ont été utilisées afin de représenter les constituants du bitume. Des irradiations ont été effectuées par des protons afin de simuler la radiolyse alpha. L'irradiation de molécules organiques par un faisceau de protons a montré que l'hydroxosulfure de cobalt  $\text{CoSOH}$  n'agit pas comme un catalyseur d'hydrogénation des hydrocarbures insaturés, ni en tant qu'intercepteur de radicaux, mais qu'il est un piège à hydrogène.

Des expériences de piégeage d'hydrogène à température ambiante ont été effectuées selon deux techniques : la gravimétrie et la manométrie. Le solide a été caractérisé avant et après interaction avec l'hydrogène (spectroscopies infrarouge et Raman, diffraction des rayons X). Le solide initial est composé de l'hydroxosulfure de cobalt amorphe et d'une phase minoritaire d'hydroxyde de cobalt. Les expériences de gravimétrie et de manométrie montrent que la capacité maximale de piégeage d'hydrogène est égale à  $0,59 \pm 0,18$  mole d'hydrogène par mole de cobalt. Après interaction avec l'hydrogène, la phase  $\text{Co(OH)}_2$  disparaît et une nouvelle phase solide apparaît correspondant à  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Ces observations, ainsi que l'analyse de la phase gazeuse, permettent de conclure à la réaction (1) suivante :



Des expériences de gravimétrie conduites à des températures entre 50 et 210°C ont mis en évidence la désorption d'eau mais pas celle de sulfure d'hydrogène. L'absence de sulfure d'hydrogène en phase gazeuse et la disparition de la phase  $\text{Co(OH)}_2$ , peuvent s'expliquer selon la réaction (2) :



En tenant compte de (1) et (2), le rapport théorique de la quantité d'hydrogène fixé par mole de cobalt est de 0,56, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale déterminée (0,59). L'analyse de l'allure des courbes de vitesse déduites des expériences de gravimétrie permet de proposer des modèles cinétiques de germination-croissance pour rendre compte du phénomène de « piégeage » aux différentes températures.